#### Подписные индексы:

80752 — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать" 44337 — по Объединенному каталогу "Пресса России"



Азвестия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ Порошковая металлургия

# и функциональные покрытия

К 100-летию со дня рождения выдающегося ученого Г.В. Самсонова

2018

**ISSN 1997-308X** (Print) ISSN 2412-8767 (Online)



**Universities' Proceedings Powder Metallurgy** and Functional Coatings **Scientific and Technical Journal** 

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ Порошковая металлургия и функциональные покрытия

# UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Научно-технический журнал Основан в 2007 г. Выходит 4 раза в год 4 - 2018

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал индексируется в Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, а также входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») – ISSN: 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: http://link.springer.com/journal/11981

#### Учредители

#### ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"»

**Адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 http://www.misis.ru

#### 000 «Калвис» (издатель)

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405) Почтовый адрес: 119034, Москва, а/я 48 для ООО «Калвис» http://www.kalvis.ru

#### Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203) Почтовый адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» (яч. 164) Тел./факс: (495) 638-45-35 E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: http://powder.misis.ru Ведущий редактор Соснина О.В.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

#### Подписка

Агентство «Урал-пресс» Агентство «Роспечать» — индекс 80752 Объединенный каталог «Пресса России» — индекс 44337

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: http://powder.misis.ru http:// www.kalvis.ru

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе в электронных СМИ, возможны только с письменного разрешения редакции.

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 14,25 Подписано в печать 10.12.2018 г. Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

© ПМ и ФП, НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2007 г.

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2007 г.

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2018 г.

#### Главный редактор

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва Upadhyaya G.Sh. – соредактор выпуска

#### Редакционная коллегия

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИСМАН, Черноголовка Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., СамГТУ, Самара Баглюк Г.А. – докт. техн. наук, акад. НАНУ, проф., ИПМ НАН Украины, Киев Блинков И.В. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва Витязь П.А. – докт. техн. наук, акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, Минск Gutmanas E.Y. - Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel Danninger H. - Prof., Dr., Techn. University Wien, Austria Дорофеев В.Ю. – докт. техн. наук, проф., ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск Estrin Yu. - Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia Ильющенко А.Ф. – докт. техн. наук, чл.-кор. НАН Беларуси, проф., ГНПО ПМ НАН Беларуси, Минск Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород Комлев В.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИМЕТ РАН, Москва Konyashin I. - Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, Germany Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., НТА «Порошковая металлургия», Москва Костиков В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва Кудинов В.В. – докт. техн. наук, проф., ИМЕТ РАН, Москва Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan Левинский Ю.В. – докт. техн. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва Лигачев А.Е. – докт. физ.-мат. наук, проф., ИОФ РАН, Москва Лозован А.А. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», Москва Лысак В.И. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф. ВолгГТУ, Волгоград Максимов Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ТНЦ СО РАН, Томск Mishnaevsky L.L. - Dr. habil., Technical Univ. of Denmark, Roskilde, Denmark Mukasyan A.S. - Prof., Dr., University of Notre Dame, USA Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф., ПНИПУ, Пермь Орданьян С.С. – докт. техн. наук, проф., СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург Панов В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва Поляков В.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., АлтГУ, Барнаул Попович А.А. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАЕН, проф., СПбГПУ, Санкт-Петербург Rustichelli F. - Prof., Dr., Univ. of Marches, Ancona, Italy Чукин М.В. – докт. техн. наук, проф., МГТУ, Магнитогорск Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук. проф., НИТУ «МИСиС». Москва Шулов В.А. – докт. физ.-мат. наук. проф., МАИ (НИУ). Москва Upadhyaya G.Sh. - Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India

4 - 2018

# IZVESTIYA VUZOV Poroshkovaya metallurgiya I funktsional'nye pokrytiya

Scientific and Technical Journal Founded in 2007 4 numbers per year

# UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal). The best articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher Allerton Press, Inc.): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of Springer publisher by address http://link.springer.com/journal/11981

#### Founders

#### National University of Science and Technology «MISIS»

Address: MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia Internet address: http://www.misis.ru

#### LLC «Kalvis» (Publisher)

Actual address: off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: p/o box 48, LLC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia

Internet address: http://www.kalvis.ru

#### **Editorial Staff**

Editorial office address: off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya» (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Phone/fax: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: http://powder.misis.ru

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

#### Subscription

Ural-Press Agency Rospechat' Agency (subscription index 80752) Press of Russia Union Catalog (subscription index 44337)

Online version: http://powder.misis.ru http:// www.kalvis.ru

This publication may not be reproduced in any form without permission.

Format 60×88 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Quires 14,25 Signed print 10.12.2018 г. Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

# © ПМиФП, NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007

© «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya », NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007

© «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya », 2018

#### **Editor-in-Chief**

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RANS, Head of Department of powder metallurgy and functional coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Upadhyaya G.Sh. – Co-editor of the issue

#### **Editorial Board**

Alymov M.I. - Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences, Moscow reg., Chernogolovka, Russia Amosov A.P. - Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia Bagliuk G.A. - Prof., Dr.Sci., Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine Blinkov I.V. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Chukin M.V. - Prof., Dr. Sci., Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia Danninger H. - Prof., Dr., Vienna University of Technology, Austria Dorofeyev V.Yu. - Prof., Dr. Sci., South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia Gutmanas E.Y. - Prof., Dr., Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel Estrin Yu.Z. - Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia Ilyushchanko A.F. - Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus Kolobov Yu.R. - Prof., Dr. Sci., Belgorod National Research University, Belgorod, Russia Komlev V.S. - Prof., Dr.Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia Konyashin I. - Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, Germany Korolyov Yu.M. - Prof., Dr. Sci., Scientific and Technical Association «Powder Metallurgy», Moscow, Russia Kostikov V.I. - Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Kudinov V.V. - Prof., Dr. Sci., Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia Kulinich S.A. - Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan Levinsky Yu.V. - Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia Ligachyov A.E. - Prof., Dr. Sci., Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia Lopatin V.Yu. - Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Lozovan A.A. - Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia Lysak V.I. - Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia Maksimov Yu.M. - Prof., Dr. Sci., Tomsk Scientific Centre, Siberian Branch, Russian Academy, of Sciences, Tomsk, Russia Mishnaevsky L.L. - Dr. habil., Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark Mukasyan A.S. - Prof., Dr., University of Notre Dame, USA Naboichenko S.S. - Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia Oglezneva S.A. - Prof., Dr. Sci., Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia Ordanian S.S. - Prof., Dr. Sci., St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia Panov V.S. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Polyakov V.V. - Prof., Dr. Sci., Altai State University, Barnaul, Russia Popovich A.A. - Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia Rustichelli F. - Prof., Dr., University of Marches, Ancona, Italy Shlyapin S.D. - Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia Shtansky D.V. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Shulov V.A. - Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

Upadhyaya G.Sh. – Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India Vityaz' P.A. – Prof., Dr., Acad. of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

К 100-летию со дня рождения Г.В. Самсонова

# Содержание

Памяти выдающегося ученого Г.В. Самсонова	4	4
---	---	---

### Bocchini G.F.

#### Самораспространяющийся

# Амосов А.П., Латухин Е.И., Рябов А.М.

#### Конопацкий А.С., Юсупов Х.У., Corthay S., Матвеев А.Т., Ковальский А.М., Штанский Д.В.

#### Шабалин И.Л.

#### в том числе пучками заряженных частиц,

#### Жидков М.В., Лигачев А.Е., Колобов Ю.Р., Потемкин Г.В., Ремнев Г.Е.

### Наноструктурированные материалы

# Шевейко А.Н., Купцов К.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А., Штанский Д.В.

Гибридная технология осаждения твердых износостойких покрытий, сочетающая процессы электроискрового легирования, катодно-дугового испарения и магнетронного напыления
Панов В.С.       Твердосплавный режущий инструмент с покрытием       из нитрида кремния       104
Хроника
Upadhyaya G.S. My Guide Professor G.V. Samsonov: Memoir
Erik Navara My memories of Professor G.V. Samsonov
Dragan Uskokovic Scientist of the World
Ryuzo Watanabe

# **Contents**

Памяти выдающегося ученого Г.В. Самсонова 4	In remembrance of the outstanding scientist, G.V. Samsonov 4
Теория и процессы формования и спекания	Theory and Processes of Formation and Sintering
порошковых материалов	of Powder Materials
Дорофеев В.Ю., Свиридова А.Н., Кочкарова Х.С. К вопросу применимости концепции активированного спекания, предложенной Г.В. Самсоновым, при изучении процессов деформации порошковых материалов	<b>Dorofeyev V.Yu., Sviridova A.N., Kochkarova Kh.S.</b> On the question of the applicability of G.V. Samsonov's activated sintering concept in studying the processes of powder material deformation
<b>Oro R., Jaliliziyaeian M., Dunkley J., Gierl-Mayer C., Danninger H.</b> New masteralloys for sintered high strength steels – the attractive route between mixing and prealloying	Oro R., Jaliliziyaeian M., Dunkley J., Gierl-Mayer C., Danninger H. New masteralloys for sintered high strength steels – the attractive route between mixing and prealloying
Suk-Joong L. Kang, Rajendra K. Bordia, Eugene A. Olevsky Emerging challenges in solid-state sintering science and technology	Suk-Joong L. Kang, Rajendra K. Bordia, Eugene A. Olevsky Emerging challenges in solid-state sintering science and technology
Bocchini G.F. Compressibility curves of iron-base powders: Support for evaluating stresses on compaction tools or just a method for evaluation of raw materials?	Bocchini G.F. Compressibility curves of iron-base powders: Support for evaluating stresses on compaction tools or just a method for evaluation of raw materials?
Самораспространяющийся	Self-Propagating High-Temperature
высокотемпературный синтез (СВС)	Synthesis
Амосов А.П., Латухин Е.И., Рябов А.М. О применении процесса СВС для получения композита Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> -Ni 48	Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M. SHS process application in Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> -Ni composite fabrication
Тугоплавкие, керамические	Refractory, Ceramic
и композиционные материалы	and Composite Materials
Конопацкий А.С., Юсупов Х.У., Corthay S., Матвеев А.Т., Ковальский А.М., Штанский Д.В. Высокопрочные композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные микро- и наноструктурами (миниобзор)	Konopatsky A.S., Yusupov Kh.U., Corthay S., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Shtansky D.V. High-strength composite materials based on aluminum reinforced by micro and nanostructures (mini review)
Шабалин И.Л. Перспективы нанотехнологии и дизайна материалов на основе тугоплавких соединений	Shabalin I.L. Prospects of nanotechnology and materials design on the basis of refractory compounds
Модифицирование поверхности,	Modification of Surface
в том числе пучками заряженных частиц,	Including Charged Particle Beams and Photon
потоками фотонов и плазмы	and Plasma Fluxes
Жидков М.В., Лигачев А.Е., Колобов Ю.Р., Потемкин Г.В., Ремнев Г.Е. Влияние мощных ионных пучков на топографию поверхности и структуру приповерхностного слоя субмикрокристаллических титановых сплавов	Zhidkov M.V., Ligachev A.E., Kolobov Yu.R., Potemkin G.V., Remnev G.E. Effect of high-power ion beams on the surface topography and structure of submicrocrystalline titanium alloy subsurface layers
Наноструктурированные материалы	Nanostructured Materials
и функциональные покрытия	and Functional Coatings
Шевейко А.Н., Купцов К.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А., Штанский Д.В. Гибридная технология осаждения твердых износостойких покрытий, сочетающая процессы электроискрового легирования, катодно-дугового испарения и магнетронного напыления	Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Hybrid technology combining electrospark alloying, cathodic arc evaporation and magnetron sputtering for hard wear-resistant coating deposition
Панов В.С. Твердосплавный режущий инструмент с покрытием из нитрида кремния	Panov V.S. Cemented carbide cutting tools coated with silicon nitride
Хроника	Chronicle
Upadhyaya G.S. My Guide Professor G.V. Samsonov: Memoir	Upadhyaya G.S. My Guide Professor G.V. Samsonov: Memoir
Erik Navara	Erik Navara
My memories of Professor G.V. Samsonov 112	My memories of Professor G.V. Samsonov 112
Dragan Uskokovic Scientist of the World	Dragan Uskokovic Scientist of the World
Ryuzo Watanabe       Message from Professor R. Watanabe     114	Ryuzo Watanabe Message from Professor R. Watanabe 114

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2018

# Памяти выдающегося ученого Г.В. Самсонова

Нынешний 2018 год стал юбилейным для НИТУ «МИСиС» – на протяжении всего года в университете и за его пределами проходили многочисленные мероприятия, посвященные 100-летию со дня создания Московской горной академии (МГА), ставшей прародительницей шести втузов: Горного института, Института черной металлургии, Института цветных металлов и золота, Нефтяного, Торфяного и Геологоразведочного институтов. Говоря о столетнем юбилее МГА, нельзя не упомянуть и

о другой знаменательной дате — 100-летии со дня рождения выдающегося советского ученого-материаловеда, замечательного педагога и наставника Григория Валентиновича Самсонова, чьи знания и опыт в области химии и материаловедения тугоплавких соединений легли в основу целого научного направления по созданию новых композиционных материалов на основе тугоплавких соединений с заданными свойствами.

Окончив в 1940 г. Московский институт тонкой химической технологии, Григорий Валентинович Самсонов спустя 8 лет поступает в аспирантуру на кафедру редких металлов и порошковой металлургии Московского института цветных металлов и золота, где под руководством выдающегося ученого проф. Г.А. Меерсона прошел путь до доцента, получив бесценные знания и опыт в области порошковой металлургии и тугоплавких соединений.

В 1956 г. Г.В. Самсонов принял приглашение в Институт металлокерамики и специальных сплавов АН УССР (в настоящее время — Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины), что стало важной вехой в его жизни и научной биографии. В Киеве он возглавил отдел тугоплавких соединений, созданный для разработки новых сверхтвердых материалов на основе тугоплавких соединений переходных металлов с бором, углеродом, азотом, кремнием. Так было положено начало нового научного направления. В Киевском политехническом институте Григорий Валентинович руководил кафедрой порошковой металлургии. Результаты проведенных им много-



численных исследований по физической химии легли в основу технологии получения около 500 тугоплавких соединений в условиях промышленного производства.

Г.В. Самсонов являлся автором более 1400 научных работ, около 50 монографий и справочников. Им было сделано очень много за столь короткую (58 лет) жизнь.

Трудно переоценить вклад Григория Валентиновича Самсонова в развитие области знаний о тугоплавких соединениях и порошковой металлургии. Будучи не толь-

ко выдающимся ученым и двигателем науки, но и талантливым педагогом, Григорий Валентинович беспрестанно делился знаниями и опытом с коллегами и своими подопечными. Под руководством Г.В. Самсонова было подготовлено 170 кандидатов наук и 20 докторов наук.

Г.В. Самсонов являлся членом-корреспондентом Академии наук УССР, членом редакционных коллегий многих международных научных изданий, был почетным членом Сербского химического общества, Высшей технической школы в Вене, Международного института науки о спекании.

Результатом многолетней научной деятельности Григория Валентиновича стало заслуженное признание со стороны мировой научной общественности: он был награжден высшей наградой Международного Планзеевского общества порошковой металлургии, медалью им. С.И. Вавилова, являлся лауреатом многих премий (Государственная премия УССР, премии им. Е.О. Патона, им. П.Г. Соболевского, им. Д.И. Менделеева).

Но помимо мирового признания Григорий Валентинович пользовался большим уважением и любовью своих соратников. Коллеги, друзья и ученики вспоминают о нем как об очень эрудированном человеке с прекрасным чувством юмора и высокой степенью ответственности.

Спустя 100 лет со дня рождения Григория Валентиновича Самсонова можно с уверенностью сказать, что в памяти людей он навсегда останется выдающимся ученым, неутомимым исследователем, замечательным педагогом и наставником.

Редколлегия журнала

# In remembrance of the outstanding scientist, G.V. Samsonov

The National University of Science and Technology «MISIS» is celebrating its anniversary in 2018. Many events devoted to the centennial anniversary of founding of the Moscow Mining Academy have been held this year both in the NUST «MISIS» and outside it. The Moscow Mining Academy was a predecessor of six independent technical institutes: the Moscow Mining Institute, the Institute of Ferrous Metallurgy, the Institute of Non-Ferrous Metals and Gold, Moscow Oil Institute, Moscow Peat Institute, and the Moscow Geological Prospecting Institute. When talking about the centennial anniversary of the Moscow Mining Academy, another remarkable data, the 100<sup>th</sup> anniversary of the birth of an outstanding Soviet materials science expert and pedagogue Grigory Valentinovich Samsonov should not go unmentioned. His knowledge and expertise in chemistry and materials science of refractory compounds have underlain a research field focused on designing novel composite materials based on refractory compounds with tailored properties.

Grigory Valentinovich Samsonov graduated from the Moscow State Institute of Fine Chemical Technologies in 1940. Eight years later, he entered a PhD program at the Department of Rare Metals and Powder Metallurgy of the Moscow Institute of Non-Ferrous Metals and Gold. Under the supervision of a preeminent scientist, Professor G.A. Meyerson, he gained valuable knowledge and experience in the field of powder metallurgy and refractory compounds and became an associate professor.

In 1956, Grigory Valentinovich accepted an invitation to start working at the Institute of Metal Ceramics and Special Alloys, Academy of Sciences of the Ukrainian Soviet Socialist Republic (presently the Institute is known as Institute for Problems in Materials Science n.a. I.N. Frantsevich (IPMS) of National Academy of Science, Ukraine), which has become a significant landmark in his life and academic biography. In Kiev, he headed the Department of Refractory Compounds, which had been established to develop novel superhard materials based on refractory transition-metal derivatives with boron, carbon, nitrogen, and silicon. That is how a new research direction was established. Grigory Valentinovich headed the Division of Powder Metallurgy at the Kiev Polytechnic Institute. The results of multiple physical chemistry studies have underlain the technology for industrial-scale synthesis of nearly 500 refractory compounds.

Grigory Valentinovich Samsonov was an author of over 1,400 scholarly papers, nearly 50 monographs and reference books. Although he lived a short life (only 58 years), Grigory Valentinovich has done much in his sphere.

It is difficult to overestimate the contribution made by Grigory Valentinovich Samsonov to the development of the field of knowledge related to refractory compounds and powder metallurgy. Being not only an outstanding researcher and a force for science but also a talented pedagogue, Grigory Valentinovich was tirelessly sharing his knowledge and experience with his colleagues and students. Grigory Valentinovich was an academic supervisor for 170 candidates of sciences and 20 doctors of sciences.

Grigory Valentinovich Samsonov was a corresponding member of the Academy of Sciences of the Ukrainian Soviet Socialist Republic, a member of editorial boards of many international scientific periodical journals, an honorary member of the Serbian Chemical Society, the Higher Technical School in Vienna, and the International Institute for the Science of Sintering.

The result of the multi-year academic activity of Grigory Valentinovich was that he has received merited recognition from the global research community: Grigory Valentinovich has earned the highest award from the International Plansee Society for Powder Metallurgy and the Vavilov Medal; he has also received many awards (the State Award of the Ukrainian Soviet Socialist Republic and the awards named after E.O. Paton, P.G. Sobolevsky, and D.I. Mendeleev).

Along with international recognition, Grigory Valentinovich was respected and loved by his close associates. His colleagues, friends, and students recall him being a very erudite and responsible person with a great sense of humor.

Now, a century after the birth of Grigory Valentinovich Samsonov, it can be said with confidence that he will always be remembered as a preeminent scientist, a tireless researcher, and a remarkable pedagogue.

#### **Editorial Board**

**УДК** 621.762 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-6-14

# К вопросу применимости концепции активированного спекания, предложенной Г.В. Самсоновым, при изучении процессов деформации порошковых материалов

### © 2018 г. В.Ю. Дорофеев, А.Н. Свиридова, Х.С. Кочкарова

Южно-Российский государственный политехнический университет (ЮРГПУ (НПИ)) им. М.И. Платова, г. Новочеркасск

Северо-Кавказская государственная гуманитарно-технологическая академия (СевКавГГТА), г. Черкесск

Статья поступила в редакцию 09.08.18 г., подписана в печать 13.08.18 г.

Приводятся некоторые воспоминания Ю.Г. Дорофеева о совместной работе и встречах с выдающимся ученым-материаловедом Г.В. Самсоновым. Особое значение имели встречи в Югославии, где Г.В. Самсонов и М.М. Ристич совместно с другими всемирно известными учеными создали Международный институт науки о спекании. В последние годы жизни Г.В. Самсонов предложил концепцию активирования спекания добавками, являющимися акцепторами электронов и вносящими дополнительную долю ионной связи в матричный материал. Рассматривается возможность применения указанной концепции при разработке добавок-активаторов, снижающих энергию активации пластической деформации порошковых материалов на железной основе. Активация спекания в процессе формирования стабильных электронных конфигураций может осуществляться за счет: 1) ускорения зернограничной гетеродиффузии материала матрицы в присутствии сегрегаций фазы, содержащей активирующую микродобавку (система W–Ni); 2) интенсификации усадки при пластическом течении частиц материала матрицы, протеканию которого способствует формирование диффузионной пористости в частицах присадки в результате преимущественной диффузии атомов присадки в частицы основного металла (системы Fe–Ni, Fe-Co, Fe-Mn); 3) увеличения коэффициента самодиффузии атомов основного металла за счет расширения области существования менее плотноупакованной кристаллической решетки (α-фазы) при растворении активирующей добавки (система Fe-Mo). Приводится анализ имеющейся информации, касающейся перспектив использования марганца и хрома в качестве добавок – активаторов уплотнения. Снижение энергии активации уплотнения порошковых материалов на основе железа может быть обеспечено при введении добавок марганца. При этом перспективно применение технологии диффузионного насыщения. Вопрос об использовании хрома в качестве активатора не имеет однозначного ответа и предполагает необходимость дополнительного изучения.

*Ключевые слова:* Самсонов Г.В., активированное спекание, концепция, доноры и акцепторы электронов, железо, хром, марганец, молибден, вольфрам, никель, горячее прессование, деформация, пористые заготовки, энергия активации, уплотнение, консолидация, диффузия, пластическое течение, оксиды, микродобавки.

**Дорофеев В.Ю.** – докт. техн. наук, профессор кафедры «Технология машиностроения», ЮРГПУ (НПИ) (346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: dvyu56.56@mail.ru.

Свиридова А.Н. – ассистент кафедры «Автомобили и транспортно-технологические комплексы», ЮРГПУ (НПИ). E-mail: anysviridova@yandex.ru.

Кочкарова Х.С. – ст. препод. кафедры «Технологические машины и переработка материалов», СевКавГГТА (369000, Карачаево-Черкесская респ., г. Черкесск, ул. Ставропольская, 36). E-mail: kochkarova-h@rambler.ru.

**Для цитирования:** Дорофеев В.Ю., Свиридова А.Н., Кочкарова Х.С. К вопросу применимости концепции активированного спекания, предложенной Г.В. Самсоновым, при изучении процессов деформации порошковых материалов. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 4. C. 6–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-6-14.

Dorofeyev V.Yu., Sviridova A.N., Kochkarova Kh.S.

# On the question of the applicability of G.V. Samsonov's activated sintering concept in studying the processes of powder material deformation

Some Yu.G. Dorofeev's memoirs about joint work and meetings with outstanding materials science expert G.V. Samsonov are given. Meetings in Yugoslavia were of particular importance where G.V. Samsonov and M.M. Ristić together with other world-famous scientists created the International Institute for the Science of Sintering. In the last years of his life, G.V. Samsonov proposed the concept of sintering activation by additives that act as electron acceptors and additionally contribute to the ionic bond in the matrix material. The paper considers the possibility of using this concept in the development of activating additives that reduce the

activation energy of the plastic deformation of iron-based powder materials. Sintering activation when forming stable electronic configurations can be accomplished by: 1) accelerating the grain-boundary heterodiffusion of the matrix material in the presence of phase segregations containing an activating microadditive (W–Ni system); 2) intensifying shrinkage during the plastic flow of matrix material particles facilitated by diffusion porosity formed in the additive particles as a result of predominant additive atom diffusion into base metal particles (Fe–Ni, Fe–Co, Fe–Mn systems); 3) increasing the self-diffusion coefficient of base metal atoms due to the expanded area of a less close-packed crystal lattice ( $\alpha$  phase) upon activating additive dissolution (Fe–Mo system). The article reviews the information available on the prospects for using manganese and chromium as compaction activating additives. The compaction activation energy of iron-based powder materials can be reduced by introducing manganese additives. At the same time, the use of diffusion saturation technology is promising. The question of using chromium as an activator does not have an unambiguous answer and suggests the need for further study.

*Keywords:* Samsonov G.V., activated sintering, concept, electron donors and acceptors, iron, chromium, manganese, molybdenum, tungsten, nickel, hot pressing, deformation, porous preforms, activation energy, compaction, consolidation, diffusion, plastic flow, oxides, microadditives.

**Dorofeyev V.Yu.** – Dr. Sci. (Tech.), professor of the mechanical engineering Department, Platov South-Russian State Polytechnic University (PSRSPU (NPI)) (346428, Russia, Rostov region, Novocherkassk, Prosveshcheniya str., 132). E-mail: dvyu56.56@mail.ru.

**Sviridova A.N.** – assistant of the Department of automobiles and transport-technological complexes, PSRSPU (NPI). E-mail: anysviridova@yandex.ru.

**Kochkarova Kh.S.** – senior lecturer of the Department of technological machines and processing of materials, North Caucasian State Humanitarian Technological Academy (369000, Russia, Karachay-Cherkessia, Cherkessk, Stavropolskaya str., 36). E-mail: kochkarova-h@rambler.ru.

**Citation:** *Dorofeyev V.Yu., Sviridova A.N., Kochkarova Kh.S.* On the question of the applicability of G.V. Samsonov's activated sintering concept in studying the processes of powder material deformation. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2018. No. 4. P. 6–14 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-6-14.

Можно по-разному относиться к конфигурационной модели электронного строения, но не может не поражать масштаб замысла — стремление создать универсальную теорию для интерпретации и предсказания свойств и структуры металлов (элементов), сплавов и соединений. P.A. Андриевский [1]

# Немного личного... Из воспоминаний Ю.Г. Дорофеева о совместной работе и встречах с Г.В. Самсоновым

На письменном столе — свежий номер журнала «Порошковая металлургия», посвященный 100-летию со дня рождения Григория Валентиновича Самсонова. С первых лет существования этого журнала Г.В. Самсонов был членом редколлегии и одним из самых активных его авторов. Ученики и коллеги Григория Валентиновича нашли верные слова и эпитеты, характеризующие его вклад в современное материаловедение тугоплавких соединений [2, 3]. Авторам настоящего сообщения посчастливилось слышать рассказы Юрия Григорьевича Дорофеева о встречах и совместной работе с Г.В. Самсоновым. Считаем уместным привести здесь некоторую часть из этих воспоминаний, тем более если учесть, что живых свидетелей становится все меньше, а представление событий в изложении не от первого лица зачастую грешит некоторым искажением.

Впервые Ю.Г. Дорофеев и Г.В. Самсонов повстречались в Киеве в Институте проблем материаловедения (в настоящее время — ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины) на рубеже 50-х — 60-х годов прошлого столетия. В то время Ю.Г. Дорофеев вместе с коллегами из ИПМ участвовал в подготовке постановления Совета министров и Госплана УССР по внедрению метода горячего брикетирования металлической стружки под молотом, разработанного в Новочеркасском политехническом институте (НПИ). Г.В. Самсонов — на тот момент уже всемирно известный и авторитетный ученый — поддержал работы молодого инженера из Новочеркасска — небольшого провинциального городка, затерянного в донских степях. Эту поддержку Ю.Г. Дорофеев ощущал вплоть до момента кончины Григория Валентиновича и даже после... Поздравительная открытка с Новым — 1976-м — годом от Г.В. Самсонова пришла уже после его смерти. Юрий Григорьевич высоко ценил последнюю полученную им при жизни награду им. Г.В. Самсонова, присужденную ему по решению Украинского материаловедческого общества в феврале 2014 г.

Из воспоминаний супругов Ю.Г. Дорофеева и К.Н. Дорофеевой<sup>1</sup>:

... 1968-й год. Концертный зал Киевского политехнического института. В торжественной обстановке отмечается 50-летие Г.В. Самсонова. Произносятся «дежурные» речи. Наконец слово для поздравления предоставляется мне. Когда я шел к трибуне, слышал шепоток: «Такой молодой — уже доктор наук?». Я поздравил Самсонова, а в конце сказал, что привез донские сувениры, которые вручу после торжественного мероприятия. Самсонов с нетерпением ожидал окончания заседания, а потом мы встретились...

... Начало 70-х годов. Херцег-Нови, Югославия. Кафе на берегу Адриатического моря. За столиком мы сидим вдвоем с Самсоновым. К Самсонову подходит представитель крупнейшего западного издательства с предложением от владельца принять участие в переговорах в Италии. С этой целью владелец издательства прислал самолет. Однако Григорий Валентинович отказался, сославшись на то, что он разговаривает с другом — Дорофеевым Ю.Г. — и эта беседа имеет для него большое значение...

... Тема войны так или иначе обсуждалась при встречах. Г.В. Самсонов говорил: «Я всю войну прополз на брюхе и не верю ни Симонову, ни другим штатным писателям»...

... Самсонов любил Киев и говорил о том, что нигде так не цветут каштаны, как возле днепровских круч. Однако, будучи в Москве, не раз повторял: «Я москвич, мне здесь каждый камешек знаком, и меня здесь многие знают. После того, как я был в окружении, меня долго не оставляли в покое соответствующие органы. Когда водили на допрос здесь, в Москве, меня могли узнать на улице, а это было чревато дополнительными проблемами»...

... Самсонов говорил: «Бойтесь мужчину непьющего, он — либо картежник, либо любитель женщин. Знаете, я в молодости играл в карты с двумя бывшими белогвардейцами. Я знаю такие игры, в которые сейчас никто не играет. Но время шло, и в какой-то момент я подумал: «Белогвардейцы умрут, а я что буду делать?». И занялся наукой»...

Ю.Г. Дорофеев отмечал [4]: «Воспоминания о встречах с Григорием Валентиновичем, наряду с чувством неизменной признательности к нему за ту пользу, которую они принесли, всегда были приятны. Он был остроумным собеседником, доброжелательным и отзывчивым товарищем».



Югославия, начало 1970-х годов Слева направо: Г.В. Самсонов, М.М. Ристич, Ю.Г. Дорофеев

Г.В. Самсонов привлек Ю.Г. Дорофеева к работе международной группы по изучению спекания, которая впоследствии трансформировалась в Международный институт науки о спекании (г. Белград, Сербия). В чем заключалась общность научных интересов этих ученых? Основная часть работ Г.В. Самсонова была связана с синтезом тугоплавких соединений [5, 6]. Исследования Ю.Г. Дорофеева посвящены, главным образом, порошковому материаловедению железа и его сплавов. Представляется, что точка соприкосновения научных интересов ученых лежала в области изучения горячего прессования порошков или пористых заготовок.

Г.В. Самсонов рассматривал горячее прессование как разновидность спекания, активированного внешним механическим воздействием. В ряде работ была показана применимость разработанной им электронной теории к описанию процессов консолидации порошковых материалов — прессованию и спеканию [7, 8]. Подчеркивалось, что эти процессы нельзя рассматривать раздельно, поскольку они представляют собой составляющие одного сложного и уникального процесса консолидации.

При изучении различных аспектов структурообразования горячедеформированных порошковых материалов (ГДПМ) Ю.Г. Дорофеев столкнулся с необходимостью изучения вопросов контактного взаимодействия на межчастичных поверхностях. При описании этих процессов было предложено использовать термин «межчастичное сращивание», который закрепился в трудах ново-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Авторы выражают благодарность вдове Ю.Г. Дорофеева Клавдии Николаевне за помощь при написании настоящей статьи. Она была участником и свидетелем многих встреч Г.В. Самсонова и Ю.Г. Дорофеева.

черкасской школы порошковиков [9]. Г.В. Самсонов призывал перейти при рассмотрении многих материаловедческих вопросов, в частности при изучении спекания и сращивания, от атомного к наиболее глубокому уровню структурной иерархии — электронному [10]. Однако эта задача остается по настоящее время невыполненной.

На целесообразность использования электронной теории Г.В. Самсонова при изучении процессов межчастичного сращивания и трения авторы указывали ранее [11]. В одной из последних своих неопубликованных работ он отмечал, что схватывание частиц оксидов при прессовании обусловлено обменом электронами между атомами этих частиц. Этот обмен тем интенсивнее, чем меньше локализация валентных электронов у остовов атомов кислорода и оксидообразующего элемента, т.е., в конечном счете, чем больше доля ионной связи в оксиде. С этих же позиций Г.В. Самсоновым была предложена концепция активирования спекания добавками, являющимися акцепторами электронов и вносящими дополнительную долю ионной связи в матричный материал [12].

И в первые, и в последующие после смерти Григория Валентиновича годы интерес ученых к теме активированного спекания не снижался. Показательно в этом плане еще одно воспоминание Ю.Г. Дорофеева:

... В 1984-м году проходила очередная конференция по спеканию в Югославии. Утром мы пошли вместе с Ю.Л. Красулиным на море купаться. Поплавали. Красулин мне говорит: «Вы знаете, я всю ночь думал о том, что такое активированное спекание. Я нашел ответ. Я Вам расскажу за завтраком». Однако когда мы пришли и сели за столик завтракать, Сергей Сергеевич Кипарисов (который был очень наблюдательным) спросил Красулина: «Что с тобой? Ты изменился в лице!». Это было начало серьезной болезни Красулина, от которой он не оправился.... А разговор на пляже по поводу активированного спекания продолжения не имел...

Авторам представляется целесообразным рассмотреть возможность применения концепции активированного спекания Г.В. Самсонова к поиску добавок, снижающих энергию активации пластической деформации. Правомерность такого подхода определяется упомянутой выше общностью процессов горячего прессования и спекания. Энергия активации процесса усадки при спекании и энергия активации сорячей деформации близки к энергии активации самодиффузии основного компонента матрицы, поскольку эти процессы контролируются механизмом высокотемпературной ползучести [13, 14].

# Использование теории создания стабильных электронных конфигураций при выборе добавок, улучшающих деформируемость порошковых материалов

В последние годы наблюдается рост количества исследований, посвященных изучению возможности применения хрома и марганца в качестве легирующих элементов порошковых сталей [15, 16]. Это связано с высокой стоимостью традиционно используемых легирующих элементов порошковых сталей — Ni, Mo, Cu. Кроме того, с 01.06.2007 г. введен в действие регламент Евросоюза № 1907.2006 (REACH), который ограничивает применение канцерогенного никеля в порошковых изделиях [17]. Хром и марганец рассматриваются как перспективная альтернатива никелю, однако эти элементы образуют трудновосстановимые оксиды, что ограничивает область их использования и накладывает особые требования к качеству защитной атмосферы при спекании. При изготовлении тяжелонагруженных деталей двигателя, в частности скобы клапана, рекомендуется применять вакуумное спекание заготовок на основе легированных хромом железных порошков с последующей цементацией при низком давлении смеси ацетилена и азота [15].

Помимо окисления при спекании марганецсодержащих порошковых заготовок возможна сублимация марганца. С целью усиления влияния сублимации на процесс спекания и легирования марганец следует вводить в наивысшей концентрации (или в чистом виде) [18]. В этом случае над свободной поверхностью спекаемого образца происходит взаимодействие выделяющихся паров марганца и кислорода защитной среды. Для снижения потерь марганца рекомендуется при спекании применять защитные среды с невысокой степенью очистки [19].

Тенденция расширения номенклатуры изделий, выпускаемых с использованием технологии порошковой металлургии, обусловливает актуальность разработки процессов получения высоколегированных сталей (в частности, быстрорежущих), которые относятся к классу труднодеформируемых [20]. Изготовление и эксплуатация деталей из таких сталей сопряжены с риском образования трещин [21]. Изложенные выше обстоятельства свидетельствуют о необходимости разработки эффективных методов повышения деформируемости порошковых материалов. Указанная проблема имеет важное самостоятельное значение, хотя в некоторых аспектах примыкает к проблеме межчастичного сращивания.

Развитием идей Г.В. Самсонова явилась работа Р.М. Германа, в которой была предложена количественная теория диффузионно активированного спекания [22]. Исключив из рассмотрения эффекты активации спекания, связанные с измельчением частиц, основное внимание автор уделил явлениям, связанным с изменением поверхностных свойств, модифицированием границ зерен, а также с обеспечением действия скрытых (потенциальных) механизмов массопереноса.

По мнению автора [22], ускорение массопереноса за счет увеличения зернограничной диффузии при введении модифицирующих добавок является главным механизмом активации спекания. В качестве примера рассмотрен хорошо изученный на тот момент эффект активации спекания вольфрама при введении никеля [7]. В этом случае имеет место преимущественная диффузия вольфрама в никель, что и является одной из главных предпосылок активации спекания. Уплотнение активируется в результате ускорения зернограничной гетеродиффузии вольфрама за счет присутствия сегрегаций фазы, обогащенной никелем. Для обеспечения оптимальной усадки никель должен вводиться в качестве микродобавки(~0,1 мас.%), которую необходимо осадить на частицах порошка основы в виде монослоя.

Из обобщения экспериментальных и теоретических данных сформулировано требование о необходимости различия структур электронных оболочек материалов основы и активирующей добавки. В качестве второго требования отмечается необходимость различия температур плавления активатора и материала основы. С этих позиций в качестве перспективы предложены системы Fe—P, Fe—Sn, Be—Al, Cu—Sn и Hf—Pt.

Однако автор [22] исключил из рассмотрения возможность активации спекания за счет пластического течения при миграции вакансий в процессе растворения добавки. Между тем в случае преимущественной диффузии атомов присадки в частицы основного металла и образования вследствие этого диффузионной пористости в частицах присадки следует ожидать интенсификации усадки именно за счет пластического течения [23, 24]. Хорошим подтверждением этому положению являются системы Fe—Ni и Fe—Co. Однако марганец тормозит усадку железа, несмотря на то что он является акцептором электронов по отношению к железу и обладает еще более низкой теплотой испарения, чем никель. Авторы связывают это с плохой восстановимостью оксидов марганца, которые препятствуют диффузии, действуя как механические примеси. Кроме того, тормозящее влияние оказывает упрочнение феррита при диффузии в него марганца.

Приведенные факты свидетельствуют о том, что реализация концепции Г.В. Самсонова подразумевает необходимость выполнения некоторых дополнительных условий. В системе Fe—Mn необходимо минимизировать влияние процессов окисления. Следует ограничить упрочнение феррита марганцем. С этой целью может быть использован разработанный в 1960—1970-е годы в Институте проблем материаловедения процесс диффузионного насыщения железного порошка марганцем (а также хромом) из состава оксидов [25]. Задавая параметры процесса, можно контролировать степень насыщения частиц железа.

Интересно в этой связи отметить, что зависимость прессуемости железомарганцевых порошков от содержания марганца носит немонотонный характер. Прессуемость порошков, содержащих 4 мас.% Mn, выше прессуемости исходного железного порошка [26]. Автор объясняет это восстановлением оксидов железа в процессе насыщения. Усадка железомарганцевых прессовок в зависимости от содержания марганца также изменяется немонотонно: максимальная усадка наблюдается при 14,5 мас.% Mn. С большой долей вероятности можно предположить, что в опытах [26] были обеспечены условия для реализации концепции создания стабильных электронных конфигураций. Представляется перспективным продолжить соответствующие исследования, направленные, в частности, на снижение энергии активации горячей деформации. При этом наличие марганца в составе материала может выполнять функцию улучшения деформируемости, а также повышения устойчивости переохлажденного аустенита.

Целесообразность проведения аналогичных исследований применительно к системе Fe—Cr вызывает сомнения. Как и железо, хром имеет 4 орбитали из пяти с одним электроном с неспаренным спином. В отличие от железа пятая орбиталь не заполнена. При переходе одного электрона железа на незаполненную орбиталь хрома достигается максимальная плотность 3d-состояний с нескомпенсированными спинами электронов. Это обеспечивает увеличение сил связи «металл-металл» за счет усиления резонансно-ковалентной составляющей [27]. В соответствии с концепцией Г.В. Самсонова добавка хрома к железу должна снижать энергию активации уплотнения подобно тому, как это имеет место при горячем прессовании тугоплавких соединений, в которых преобладает доля ковалентной химической связи. В частности, в работах М.С. Ковальченко было показано, что энергии активации горячего уплотнения карбида циркония и карбида бора составляют 1,7 и 2,95 эВ, что, соответственно, в 2-3 раза ниже энергии активации самодиффузии в этих соединениях [28].

Однако имеющийся экспериментальный материал не подтверждает возможность снижения энергии активации уплотнения железа при введении хрома. Попытка объяснения причин плохой деформируемости композиций Fe-Cr может быть предпринята с позиций конфигурационной модели строения вещества: процесс рекристаллизации, который в значительной степени определяет способность материала к пластической деформации, заключается в увеличении степени стабилизации электронов в результате электронного обмена, что обусловливает изменение отношения концентрации делокализованных и локализованных электронов в стабильных электронных конфигурациях [29]. Пластическая деформация, вызывающая повышение плотности дислокаций, приводит к уменьшению степени локализации электронов в стабильных электронных конфигурациях, росту концентрации делокализованных электронов и расширению спектра конфигураций. Поэтому значения эффективной энергии активации собирательной рекристаллизации материалов с большей локализацией валентных электронов оказываются выше. Степень локализации электронов в стабильных *d*<sup>5</sup>-конфигурациях хрома и железа при температуре рекристаллизации составляет соответственно 73 и 46 %. Следовательно, при добавлении к железу хром должен затруднять протекание рекристаллизации и пластической деформации.

Тем не менее следует отметить, что по своему

кристаллическому строению, подобному α-железу, хром должен быть пластичным металлом. В ферритных сталях хром как ферритообразующий элемент способствует повышению скорости рекристаллизации и снижению сопротивления деформации [30].

Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство, связанное с сужением у-области железа при легировании хромом. Аналогичное явление наблюдается и при легировании молибденом, который замыкает ү-область при содержании 2,5-3,5 %. В конце 1990-х годов фирма «Mannesmann» (Германия) выпустила на рынок распыленный низколегированный железный порошок MSP3.5 Мо, содержащий 3,5 мас.% молибдена. Спекание материала на основе этого порошка осуществляется в α-фазе, что обеспечивает существенную активацию усадки. Причина заключается в том, что самодиффузия железа в α-фазе протекает примерно в 100 раз быстрее, чем в ү-фазе [31]. Можно предположить возможность реализации подобного эффекта в системе Fe—Cr при содержании 12,8 мас.% Cr. Однако информация о соответствующих исследованиях в литературе отсутствует. Исследования спекания и горячего уплотнения порошковых хромсодержащих материалов, как правило, проводились с использованием двух- или трехкомпонентных лигатур (феррохром, карбиды хрома и др.), что обусловливает некорректность оценок, связанных с выявлением особенностей влияния хрома на протекание указанных процессов [32, 33].

Очевидно, что при спекании композиций Fe— Сг превалирует действие иных факторов. Значения теплоты сублимации железа и хрома близки и составляют 350 и 338 кДж/моль соответственно, что сводит к минимуму предпосылки формирования диффузионной пористости [34]. Кроме того, температура плавления хрома выше, чем у железа. В соответствии с приведенными выше представлениями об активированном спекании температура плавления активирующей добавки должна быть существенно ниже по сравнению с материалом матрицы [22, 35].

Изложенные выше соображения свидетельствуют о том, что вопрос, касающийся возможности снижения энергии активации уплотнения композиций Fe—Cr, крайне сложный и неоднозначный. В этой связи следует вспомнить о том, что любое решеточное свойство является сложной функцией по меньшей мере 5 параметров — типа структуры, координационного числа ближайшего окружения, энергии межатомного взаимодействия, заселенности различных орбиталей, главного квантового числа орбиталей [36].

Заканчивая эту в чем-то не бесспорную статью, следует отметить, что прошедшие после смерти Г.В. Самсонова десятилетия характеризовались неснижающимся интересом к его работам. Продолжаются исследования, направленные на поиск связи электронного строения со свойствами материалов [37-39]. В заключение хотелось бы привести слова выдающегося сербского ученого-порошковика М.М. Ристича, стоявшего вместе с Григорием Валентиновичем у истоков рождения Международного института науки о спекании: «Поиски Г.В. Самсоновым сущности процесса спекания — это его незавершенный труд, который вписывает еще одну главу в книгу природы. Научное наследие Г.В. Самсонова — это ключ к пониманию логики процессов, без которого немыслимо дальнейшее развитие технологии материалов» [10].

### Выводы

**1.** Активация спекания в процессе формирования стабильных электронных конфигураций может осуществляться за счет:

— ускорения зернограничной гетеродиффузии материала матрицы в присутствии сегрегаций фазы, содержащей активирующую микродобавку (система W—Ni);

— интенсификации усадки при пластическом течении частиц материала матрицы, протеканию которого способствует формирование диффузионной пористости в частицах присадки в результате преимущественной диффузии атомов присадки в частицы основного металла (системы Fe—Ni, Fe— Co, Fe—Mn);

— увеличения коэффициента самодиффузии атомов основного металла за счет расширения области существования менее плотноупакованной кристаллической решетки (α-фазы) при растворении активирующей добавки (система Fe—Mo).

2. Снижение энергии активации уплотнения порошковых материалов на основе железа может быть обеспечено при введении добавок марганца. При этом перспективно применение технологии диффузионного насыщения. Вопрос об использовании хрома в качестве активатора не имеет однозначного ответа и предполагает необходимость дополнительного изучения.

# Литература/References

- Андриевский Р.А. Г.В. Самсонов и современное материаловедение. Порошковая металлургия. 1998. No. 1/2. С. 7—12. Andrievskii R.A. Samsonov and modern material science. Poroshkovaya Metallurgiya. 1998. No. 1—2. P. 7—12 (In Russ.).
- Ковальченко М.С., Куликов Л.М., Иващенко В.И., Тимофеева И.И. Вклад Г.В. Самсонова в создание и развитие материаловедения тугоплавких соединений. Порошковая металлургия. 2018. No. 1/2. С. 1—11. Kovalchenko M.S., Kulikov L.M., Ivashchenko V.I., Timofeeva I.I. Grigorii Samsonov's contribution in creating and developing of materials science of refractory compounds. Powder Metall. Met. Ceram. 2018. Vol. 57. No. 1—2. P. 1—8.
- Упадхая Г.Ш. Профессор Григорий Валентинович Самсонов — истинный ученый-материаловед. Порошковая металлургия. 2018. No. 1/2. С. 12—16. Upadhyaya G.S. Professor Grigorii Samsonov: Genuine materials scientist. Powder Metall. Met. Ceram. 2018. Vol. 57. No. 1—2. P. 9—12.
- Дорофеев Ю.Г. Памяти выдающегося ученого. Sci. Sintering. 1978. Vol. 10. Spec. Iss. P. 77—79. Dorofeyev Yu.G. In memory of an outstanding scientist. Sci. Sintering. 1978. Vol. 10. Spec. Iss. P. 77—79 (In Russ.).
- 5. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.* Бориды. М.: Атомиздат, 1975.

Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. Borides. Moscow: Atomizdat, 1975 (In Russ.).

6. *Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С.* Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наук. думка, 1978.

*Samsonov G.V., Kulik O.P., Polishchuk V.S.* Production and methods for the analysis of nitrides. Kiev: Nauk. dumka, 1978 (In Russ.).

- Самсонов Г.В. Электронная теория спекания. Sci. Sintering. 1971. Vol. 3. Spec. Iss. P. 329—369.
  Samsonov G.V. Electronic theory of sintering. Sci. Sintering. 1971. Vol. 3. Spec. Iss. P. 329—369 (In Russ.).
- Stefanović D.Č., Petrović V., Ristić M.M. Contribution to electronic theory of consolidation process. Sci. Sintering. 1980. Vol. 12. No. 3. P. 147–154.
- Дорофеев Ю.Г., Попов С.Н. Исследование сращивания металлов при динамическом горячем прессовании. Порошковая металлургия. 1971. No. 2. С. 44—51. Dorofeev Yu.G., Popov S.N. Welding together of metals during dynamic hot pressing. Soviet Powder Metall. Met. Ceram. 1971. Vol. 10. No. 2. P. 118—124.

 Ристич М.М. Поиск Г.В. Самсоновым сущности процесса спекания. Порошковая металлургия. 1998. No. 1/2. C. 12—16.

*Ristić M.M.* G.V. Samsonov's search for the essential nature of the sintering process. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1998. Vol. 37. No. 1–2. P. 11–14.

 Дорофеев В.Ю., Свиридова А.Н. О значении процессов сращивания в трибоэлектрохимии и материаловедении. Проблемы трибоэлектрохимии: Матер. Междунар. науч.-техн. конф. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2006. С. 68—73.

*Dorofeyev V.Yu., Sviridova A.N.* On the importance of joining processes in triboelectrochemistry and materials science. In: *Problems of triboelectrochemistry:* Proc. of International scientific and technical conference. Novochekassk: YuRGTU, 2006. P. 68–73 (In Russ.).

 Самсонов Г.В. Приложение электронной теории к спеканию керамических материалов. Неопубл. рабоma. 1975. Цит. по [10].

*Samsonov G.V.* Application of the electronic theory to the sintering of ceramic materials. In: *Unpublished work*. Cited by [10] (In Russ.).

- Тучинский Л.И. Твердофазное уплотнение армированных металлов. Киев: Наук. думка, 1980. *Tuchinskii L.I.* Solid-phase consolidation of reinforced metals. Kiev: Nauk. dumka, 1980 (In Russ.).
- Дорофеев Ю.Г. Механизм формирования материала при динамическом горячем прессовании пористых порошковых заготовок. Порошковая металлургия. 1970. No. 10. C. 33—37.

*Dorofeev Yu.G.* Mechanism of formation of material in the dynamic hot pressing of porous powder blanks. *Soviet Powder Metall. Met. Ceram.* 1970. Vol. 9. No. 10. P. 809–812.

- Shvab R., Sundaram M.V., Karlsson H., Chasoglou D., Berg S., Hryha E., Nyborg L. Manufacturing of valve bridge component utilizing lean alloyed powders and vacuum sintering. Powder Metall. Prog. 2018. Vol. 18. No. 1. P. 031-039. URL: http://dx.doi.org/10.1515/pmp-2018-0004.
- Sulowski M. Development of PM manganese steels. In: Proc. Euro PM 2004. Powder metallurgy world congress and exhibition (Vienna, Austria, 17–21 Oct. 2004). Austria Centre, EPMA, 2004. Vol. 2. P. 297–301.
- 17. Neumann B., Kotthoff G., Arnhold V. REACH: Risks, challenges and opportunities for sintered parts manufacturers. URL: http://www.epma.com/reach-downloads (дата обращения 07.08.2018).
- Šalak A. Sintered manganese steels. 2. Manganese evaporation during sintering. *Powder Metall. Int.* 1980. Vol. 12. No. 2. P. 72–75.

- Šalak A., Selecká M. Adverse effect of high purity atmosphere on sintering of manganese steels. *Powder Metall.* 2010. Vol. 53. No. 4. P. 285–293.
- Баглюк Г.А. Горячая штамповка порошковых быстрорежущих сталей. Порошковая металлургия. 2005. No. 9–10. С. 16–20.

*Baglyuk G.A.* Hot forming of powder high-speed steels. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2005. Vol. 44. No. 9–10. P. 426–428.

 Ютишев А.С. Разработка технологии производства биметаллических дисковых фрез с рабочими элементами из порошковых быстрорежущих сталей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск: НГТУ, 1994.

*Yutishev A.S.* Development of production technology for bimetallic disk mills with working elements from powder high-speed steels: Abstract of the dissertation of PhD. Novocherkassk: NGTU, 1994 (In Russ.).

- German R.M. A quantitative theory of diffusional activated sintering. Sci. Sintering. 1984. Vol. 16. Spec. Iss. P. 75–85.
- Федорченко И.М., Иванова И.И. Влияние присадок никеля, кобальта и марганца на активацию процесса спекания металлокерамического железа. Сообщение 1. Порошковая металлургия. 1966. No. 9. С. 17—27. Fedorchenko I.M., Ivanova I.I. Activation of the sintering of iron powder by nickel, cobalt, and manganese additions. I. Soviet Powder Metall. Met. Ceram. 1966. Vol. 5. No. 9. P. 694—702.
- 24. Федорченко И.М., Скороход В.В. Теория и практика спекания. Порошковая металлургия. 1967. No. 10. С. 29—30.

*Fedorchenko I.M., Skorokhod V.V.* Theory and practice of sintering. *Soviet Powder Metall. Met. Ceram.* 1967. Vol. 6. No. 10. P. 790–805.

25. Радомысельский И.Д., Клевцов В.Н. Химизм и кинетика процессов диффузионного хромирования и марганценирования железного порошка в водороде. Спеченные конструкционные материалы: Матер. ПП Всесоюз. семинара по спеченным конструкционным материалам (г. Киев, апр. 1975 г.). Киев: ИПМ АН УССР, 1976. С. 3—15.

*Radomysel'skii I.D., Klevtsov V.N.* Chemism and kinetics of diffusion chrome plating and manganization of iron powder in hydrogen. In: *Sintered structural materials:* Materials of III All-Union seminar on sintered structural materials (Kiev, April 1975). Kiev: IPM of Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, 1976. P. 3–15 (In Russ.).

26. *Мартюхин И.Д.* Железомарганцевые конструкционные материалы, их свойства и применение. *Спеченные конструкционные материалы:* Сб. докл. II Всесоюз. семинара по спеченным конструкционным материалам (г. Киев, ноябрь 1972 г.). Киев: ИПМ АН УССР, 1974. С. 139—142.

*Martyukhin I.D.* Iron-manganese structural materials, their properties and application. In: *Sintered structural materials:* Materials of II All-Union seminar on sintered structural materials. Kiev: IPM of Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, 1976. P. 139–142 (In Russ.).

- 27. Шерман А.Д., Жуков А.А., Абдуллаев Э.В. и др. Чугун: Справ. изд. М.: Металлургия, 1991. Sherman A.D., Zhukov A.A., Abdullaev E.V. et al. Cast iron. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
- Ковальченко М.С. Горячее прессование порошков тугоплавких соединений и материалов на их основе. Порошковая металлургия. 1998. No. 1/2. С. 42—52. Koval'chenko M.S. Hot pressing powders of refractory compounds and materials based on them. Powder Metall. Met. Ceram. 1998. Vol. 37. No. 1—2. P. 37—44.
- Kushtalova I.P., Ristić M.M. Recrystallization of refractory materials. I. Physical essence of recrystallization. Sci. Sintering. 1984. Vol. 16. Spec. Iss. P. 111–113.
- Чижиков Ю.М. Прокатываемость стали и сплавов. М.: Металлургиздат, 1961. *Chizhikov Yu.M.* Rollability of steel and alloys. Moscow: Metallurgizdat, 1961 (In Russ.).
- Link R. Advances in PM structural and material process technology. In: Advances in structural PM component production: Proc. 1997 Eur. conf. on advances in structural PM component production (Munich, Germany, 15– 17 Oct. 1997). P. 20–26.
- Радомысельский И.Д., Аракелян Н.А. Исследование процесса усадки при спекании металлокерамической хромистой стали. Порошковая металлургия. 1967. No. 3. C. 24—31.

*Radomysel'skii I.D., Arakelyan N.A.* Shrinkage during the sintering of powder chromium steel. *Soviet Powder Metall. Met. Ceram.* 1967. Vol. 6. No. 3. P. 188–193.

 Дорофеев Ю.Г. Работа уплотнения пористых материалов при прессовании. Порошковая металлургия. 1967. No. 3. C. 11–16.

Dorofeev Yu.G. Work of densification of porous materials

during compaction. *Soviet Powder Metall. Met. Ceram.* 1967. Vol. 6. No. 3. P. 178–182.

 Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.

*Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskii A.M.* et al. Physical quantities. Moscow: Energoatomizdat, 1991 (In Russ.).

- German R.M., Rabin B.H. Enhanced sintering through second phase additions. *Powder Metall.* 1985. Vol. 28. No. 1. P. 7–12.
- 36. Андреева Т.В., Горячев Ю.М., Ковенская Б.А. Зависимость физических свойств тугоплавких соединений от электронного строения. Sci. Sintering. 1984. Vol. 16. Spec. Iss. P. 59—63.

*Andreeva T.V., Goryachev Yu.M., Kovenskaya B.A.* Dependence of physical properties of high refractory compounds on electronic structure. *Sci. Sintering.* 1984. Vol. 16. Spec. Iss. P. 59–63 (In Russ.).

 Андриевский Р.А. Роль строения материала в процессе уплотнения. Sci. Sintering. 1984. Vol. 16. Spec. Iss. P. 107—109.

*Andrievskii R.A.* The role of materials structure in the densification process. *Sci. Sintering.* 1984. Vol. 16. Spec. Iss. P. 107–109 (In Russ.).

 Степанов С.И. Зависимость уплотнения порошков элементов при прессовании от электронного строения атомов. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. No. 9. С. 1580—1582.

*Stepanov S.I.* Dependence of compaction of powders of elements at pressing from electronic structure of atoms. *Neorganicheskie materialy.* 1983. Vol. 19. No. 9. P. 1580–1582 (In Russ.).

 Мордасов М.Д., Фирсова А.В., Мордасов Д.М. Влияние истинной плотности частиц порошковых систем на их фрактальную размерность. Вестн. ТГТУ. 2017. Т. 23. No. 2. C. 348—355.

*Mordasov M.D., Firsova A.V., Mordasov D.M.* Influence of the true particle density of powder systems on their fractal dimension. *Vestnik TGTU*. 2017. Vol. 23. No. 2. P. 348–355 (In Russ.).

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-15-27

# New masteralloys for sintered high strength steels – the attractive route between mixing and prealloying

© 2018 R. Oro, M. Jaliliziyaeian, J. Dunkley, C. Gierl-Mayer, H. Danninger

Institute of Chemical Technologies and Analytics, Technische Universität Wien (TU Wien), Austria

Atomising Systems Limited, England

Received 27.07.18, in final form 31.07.18, accepted for publication 01.08.18

The combination of alloying elements in the form of a masteralloy (MA) powder gives the possibility to protect oxygen-sensitive elements against oxidation and to promote the formation of a liquid phase that enhances the sintering mechanisms. As compared to the prealloying approach, the MA route has lower impact on compressibility and provides more flexibility in the selection of the final composition. Knowledge of the chemical aspects of sintering combined with the possibility to tailor the properties of sintered steels through the use of specific MA compositions and with the development of novel atomizing methods to produce MA powders may, in the near future, position the MA approach as a very interesting alternative to conventional alloying methods. In this work, sintered steels containing cost-effective Fe–Mn–Si masteralloys are processed at increasing temperatures in the range between 1120 and 1300 °C. The combination with different base powders provides a good overview of the properties that can be obtained with this alloying approach. Besides, the evaluation of microstructure and mechanical properties as a function of temperature allow understanding the real benefits of increasing the sintering temperature, in order to find an appropriate balance between the economic requirements and the material performance.

*Keywords:* low alloy steels, masteralloys, liquid phase sintering, oxygen-sensitive alloying elements, sintering temperature, mechanical performance, alloying routes.

**De Oro Calderon Raquel** – PhD, Senior postdoc researcher at Institute of Chemical Technologies and Analytics, Technische Universität Wien (TU Wien) (Getreidemarkt 9, A-1060 Wien/Vienna, Austria). E-mail: Raquel.oro.calderon@tuwien.ac.at.

Jaliliziyaeian Maryam – Dr. techn., Postdoc researcher at Institute of Chemical Technologies and Analytics, TU Wien (Position from Oct. 1st, 2018: Voestalpine Stahl GmbH, A-4020 Linz, Austria). E-mail: maryam.jaliliziyaeian@voestalpine.com.

**Dunkley John J.** – PhD, Chairman, Atomising Systems Ltd. (371 Coleford Road, Sheffield S9 5NF, UK). E-mail: jjd@atomising.co.uk.

Gierl-Mayer Christian – Dipl.-Ing. Dr. techn., Assistant Professor at Institute of Chemical Technologies and Analytics, TU Wien. E-mail: Christian.gierl@tuwien.ac.at.

**Danninger Herbert** – Dipl.-Ing. Dr. techn., Dr.h.c.mult., Full Professor at Institute of Chemical Technologies and Analytics and Dean, Faculty of Technical Chemistry, TU Wien. E-mail: herbert.danninger@tuwien.ac.at.

**Citation:** *Oro R., Jaliliziyaeian M., Dunkley J., Gierl-Mayer C., Danninger H.* New masteralloys for sintered high strength steels – the attractive route between mixing and prealloying. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2018. No. 4. P. 15–27. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-15-27.

# Introduction

Powder metallurgy (PM) steels are typically produced by mixing a plain iron (or prealloyed iron base) powder with graphite, further alloying elements being introduced by admixing or bonding elemental alloying particles (typically Cu, Ni and Mo) or — more rarely masteralloys (MA), i.e. a powder that contains all of the alloying elements combined (Fig. 1). While the use of prealloyed powders provides homogeneous microstructures, the admixed approaches (i.e. powder mixes, diffusion bonded and masteralloys in Fig. 1) give the possibility of obtaining microstructures with defined heterogeneity that may offer combinations of mechanical properties not attainable by any other production route.

Growing usage of PM steels in the automotive sector has nowadays caused increasingly demanding requirements to provide 1) high cost effectiveness compared to competing technologies, 2) high level of material performance and 3) very close dimensional tolerances. The advances needed to simultaneously achieve these three



**Fig. 1.** Alloy variants for sintered steels *a* – prealloyed; *b* – powder mixture; *c* – diffusion bonded; *d* – masteralloy

requirements can be made by finding alloying alternatives that combine lower production costs with a higher level of properties. Moreover, the search for alloying alternatives is also motivated by the high price volatility of the traditional alloying elements (Cu, Ni and Mo), the recycling problems resulting from the use of Cu and the fact that fine Ni powders have recently been classified as carcinogenic.

The investigation of new alloying alternatives not only concerns the use of new alloying elements, but also the more efficient usage of alloying elements oriented to obtain the so called «lean steels» (steels with a minimized content of alloying elements that maintains or even improves the properties of conventional sintered steels).

The use of cheaper and more efficient alloying elements such as Cr, Mn and Si (which are widely used in the production of wrought steel parts) is limited by their high affinity for oxygen (higher than that of the traditional Cu, Ni and Mo). The way to minimize oxidation during sintering is to introduce such oxygen-sensitive elements combined (i.e. alloyed) with other elements with a lower affinity for oxygen (for instance Fe). In such way, the oxygen affinity of the powder particles can be significantly lowered [1, 2]. There are two main routes to achieve this: by using prealloyed iron powders or by admixing masteralloy particles (instead of elemental Cr, Mn or Si powders) to the iron base powder.

Compared to prealloying, the master alloy route presents clear advantages such as the possibility to maintain the compressibility of the base powder, more flexibility in the selection of the final composition of the steel and the potential reduction of the overall cost (prealloyed powders are among the most expensive grades in the market). But maybe the most interesting advantage of using masteralloys is the possibility to specifically tailor the composition of the masteralloy to promote the formation of a liquid phase that enhances the sintering process. This latter characteristic is an important advantage as compared with the addition of alloying elements by admixing elemental powder particles (e.g. mixes with Ni or Mo powders), because the liquid phase not only accelerates the diffusion of the elements, thus improving the alloying efficiency, but also strengthens the sintering contacts, both effects strongly improving the properties.

The development of masteralloys for PM steels has been a topic of research since the early 70's. At that time, some very interesting masteralloys named MCM (Mn-Cr-Mo), MVM (Mn-V-Mo) and MM (Mn-Mo) were thoroughly studied for almost two decades with the aim of using them in the production of highly loaded PM parts [2–4]. However, the idea was eventually abandoned in the 90's for two reasons: 1) the need of high sintering temperatures (around 1280 °C) to dissolve the carbide phases present in the masteralloy particles, and 2) the excessive tool wear caused by the very hard and angular MA powder particles (at that time produced by casting and then milling the ingots). Since then, different masteralloy compositions have been developed pursuing the introduction of oxygen-sensitive elements [2-6], or the formation of a liquid phase [7-10], or both aspects at the same time [11-22] (see schematic in Fig. 2). But the main boost of this research area did not occur until the end of the 90's, when two main parallel developments were available: On one hand, the use of inert gas atomization as a production method that allowed obtaining increasingly fine MA powder particles with rounded morphologies that minimize the damage to the compacting tool. And on the other hand, the use of computational tools to systematically search compositions with adequate melting points below the usual sintering temperatures [23, 24].

During the last few years, important advances in the MA field have provided relevant knowledge that may contribute to position the use of masteralloys as a versatile tool for producing cost-effective PM materials with improved performance:



**Fig. 2.** Outstanding developments in the field of MA. Solid boxes represent compositions exclusively developed for introducing oxidation sensitive elements, dotted boxes to compositions aimed to form a liquid phase, and dashed boxes to both of them

- The detailed study of the chemical processes that take place when sintering steels containing masteralloys [25–27].

- The implementation of a scientific methodology that allows designing liquid phases with special features [28–30].

— The development of a new atomization technique — «Ultra High Pressure Water Atomization (UHPWA)» that allows obtaining MA powders with rounded morphologies, low oxygen contents (<1 %) and small particle sizes ( $d_{50} < 8$  mm), at rather low production costs [31].

The study of the chemical processes taking place during sintering has shown that even in highly pure atmospheres, oxidation of the oxygen-sensitive elements may occur, the main source of oxygen being the Fe powder particles themselves and not the atmosphere [25–27]. The mechanism by which such oxidation processes take place is an oxygen transference («internal gettering»), that can take place within an individual powder particle (as is the case of prealloyed powders), or between the iron base powder and the alloying elements (in case of powder mixes). In case of powder mixes, the reduction products from the carbothermal reduction of the less stable Fe oxides (CO and/or CO<sub>2</sub>) immediately react with the oxygen-sensitive alloying elements nearby, and the oxygen is simply transferred to the oxygen-sensitive powder particles (Fig. 3, a). The use of masteralloys considerably lowers the risk of oxidation as compared to elemental powders The benefits of using a masteralloy powder instead of elemental alloying powders are clearly observed when sintering at intermediate temperatures of the heating stage (temperatures within the «critical range» for oxygen-transference). As an example, Fig. 3 shows the fracture surface of steels with elemental additions of Mn (Fe + 0.5C + 4Mn in Fig. 3, b) versus additions of masteralloy (Fe + 0.5C + 4MA: Fe-40Mn-17Si in Fig. 3, c). Mn evaporation and subsequent oxidation on the surface of the contiguous Fe base particles contributes to the formation of an oxide network that reduces the (unnotched) Charpy impact energy to 3 J/cm<sup>2</sup> as compared to that of steels containing masteralloy ( $16 \text{ J/cm}^2$ ) in which the oxygen transference is minimized.

Furthermore, probably one of the most interesting benefits of using masteralloys is the fact that their composition can be specifically designed to promote the



(a) Schema of the internal getter mechanism (AE stands for Alloy Element)



(b) Fe-0.5C-4Mn

(c) Fe-0.5C-4MA (Fe-40Mn-17Si)

Fig. 3. «Internal getter» effect in compacts prepared from mixed powders – oxygen transfer through the gas phase a – Schema of the process

Fracture surfaces of steels sintered at 900 °C in Ar with compositions: Fe + 0.5C + 4Mn (*b*) and Fe + 0.5C + 4MA (MA: Fe-40Mn-17Si) (*c*), sintered 30 min at 900 °C in Ar 99.999 %

formation of a liquid phase that enhances the distribution of alloying elements and accelerates the sintering processes [20, 28–30, 32–34]. Here, the use of masteralloys offers a singular chance, as their compositions can also be specifically tailored to form a liquid phase with defined characteristics (Fig. 4). For instance, masteralloys forming liquids with low infiltration capacity (so called non-infiltrating) give rise to heterogeneous microstructures comparable to those obtained with diffusion bonded powders, with the peculiarity of presenting — in a single powder particle — a combination of different alloying elements. On the other hand, homogeneous microstructures can be obtained when using infiltrating liquids (Cu-like). If compared with prealloyed powders (which also provide homogeneous microstructures) infiltrating masteralloys offer the advantage of preserving the compressibility of the base powder and giving more flexibility in the selection of the final steel composition. But most importantly, a masteralloy forming an infiltrating liquid can be used to homogeneously distribute alloying elements that otherwise would require unrealistic sintering times/temperatures. As an example, a Cu-based masteralloy can be used to take advantage from the ability of Cu to penetrate inter-particle contacts and grain boundaries. Thus, Cu acts as a vehicle to distribute other alloying elements with a low diffusion rate in Fe (e.g. Ni) within the grain boundaries of the base iron powder, where the diffusion disТеория и процессы формования и спекания порошковых материалов



Fig. 4. Combination of thermodynamic calculations and macroscopic experiments to determine relevant characteristics of the liquid-solid interaction that affect the behavior during sintering

tances needed to achieve microstructural homogeneity are smaller. Either with infiltrating or non-infiltrating liquids, the masteralloy approach always offers the possibility to introduce several alloying elements simultaneously and thus take advantage of the synergistic effects of combining alloying elements instead of introducing them individually.

Achieving sufficient homogenization in the distribution of alloying elements when using non-infiltrating master alloys can be a complicated issue, particularly if low sintering temperatures are used (which are industrially more attractive). Here the use of masteralloy with small particle sizes is very helpful. However, the standard gas atomization process often yields particle size distributions centered at ~50÷100 µm while for many applications the particle size needed to ensure a proper distribution of alloying elements during sintering is below ~25 µm. In the last years, a newly developed atomization technique - «Ultra High Pressure Water Atomization» (UHPWA) - has allowed obtaining MA powders with rounded morphologies, low oxygen contents (< 0.1 %) and small particle sizes ( $d_{50} \le 8 \mu m$ ), at rather low production costs [31]. Such small particle sizes might be able to provide a sufficient enhancement of the diffusion of alloying elements even at low sintering temperatures.

This work presents an overview on the properties that can be achieved when using these newly developed UHPWA masteralloys, considering their combination with different base powders, and analyzing the effect of the sintering temperature on the evolution of their microstructure and properties.

### Experimental procedure

Sintered steels were produced from mixes containing Base Powder + 4 wt.% MA + 0.5 wt.% C using the starting materials described in Table 1. Masteralloy (MA) powders were produced by «Ultra High Pressure Water Atomization» (UHPWA). This utilizes water pressures of 60—200 MPa and operates with induction melted batches of molten alloy, atomization being followed by dewatering and vacuum drying. As can be observed in Table 1, the oxygen values obtained are fairly low, and the MA powder particles present rather narrow particle size distributions and rounded morphologies. Melting range of the masteralloy was determined through Differential Thermal Analysis (DTA) studies in Ar, carried out with a high-performance modular Simultaneous Thermal Analyzer Netzsch STA 449 C.

Mixes were pressed at 600 MPa in a double action press using die wall lubrication. Standard tensile test (ISO 2740) and impact test bars (ISO 5754) were produced for this study. Green parts were sintered in a lab scale SiC rod heated furnace with gas-tight superalloy retort. Sintering was carried out in N<sub>2</sub>—5H<sub>2</sub> atmosphere for 30 min at varying temperatures (1120 °C, 1180 °C, 1220 °C, 1250 °C and 1300 °C). The gas flow was introduced from the furnace outlet and the samples were progressively pushed to the maximum temperature zone. After sintering, the samples were pushed into a water-jacketed exit zone and cooled under the same protective atmosphere. This procedure is used to simulate the process in an industrial belt furnace. The heating

	,				
	Water atomized plain Fe powder (grade ASC 100.29, Höganäs AB Sweden) O < 0.08 wt.%, C < 0.01 wt.%				
	Water atomized Fe–0.85Mo prealloyed powder (grade Ast85Mo, Höganäs AB Sweden), O < 0.07 wt.%, C < 0.01 wt.%				
Base powders	Water atomized Fe–1.8Cr prealloyed powder (grade AstCrA, Höganäs AB Sweden), O < 0.15 wt.%, C < 0.01 wt.%				
	Water atomized Fe–3Cr–0.5Mo prealloyed powder (grade AstCrM, Höganäs AB Sweden), O < 0.15 wt.%, C < 0.01 wt.%				
Graphite	Natural graphite (grade UF4, Kropfmühl)				
МА		Ultra High Pressure Water Atomized (UHPWA) Nominal composition: Fe-42Mn-6Si-0.4C (in wt.%) $d_{10} \sim 2.3 \ \mu\text{m}, d_{50} \sim 6.7 \ \mu\text{m}, d_{90} \sim 16 \ \mu\text{m}$ (Sieved below 16 \ \mmmmmm), O ~ 0.1 wt.%, C ~ 4 wt.% Melting range (DTA): 1120-1200 °C			

Table 1. Summary of the materials used in this study

rate obtained using this procedure is estimated at around 30 K/min (0.5 °/s). The linearized cooling rate is about 45 K/min ( $\sim 0.75$  K/s). Oxygen and carbon contents were analysed using LECO-TC400 and LECO-CS230. Impact energy, apparent hardness and tensile properties were measured following standard procedures defined in ISO 5754:2017, ISO 4498:2010 and ISO 6892-1:2016, respectively.

# Effect of masteralloys on compressibility

One of the potential advantages of using masteralloys is the possibility to preserve the compressibility of the base powder. The effect of masteralloy addition to different base powders can be observed in Fig. 5-left, where the green densities of different powder mixes are summarized (all mixes contain 0.5%C<sub>nominal</sub>). The compressibility of the base powders decreases as the amount of alloying elements prealloyed increases (Fe > > Fe-0.85Mo > Fe-1.8Cr > Fe-3Cr-0.5Mo), and for a certain base powder the green density decreases when increasing the masteralloy content. In order to evaluate the differences between different alloying approaches the green densities are represented in Fig. 5-right as a function of the amount of alloying elements introduced in the steel. For a similar total amount of alloying elements, the masteralloy approach or the «hybrid» (combination of prealloyed powder and masteralloy) provide in all cases green densities significantly higher than those achievable through the fully prealloyed route.





# Effect of masteralloys on steel hardenability

The microstructure of the base powders sintered at  $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  — without masteralloy addition — are present-

ed in Fig. 6-left. Microstructures consisting of ferrite/ pearlite are obtained both with Fe and Fe-1.8Cr base powders. The amount of pearlite in the latter is higher due to the shifting of the eutectoid to lower carbon contents with the addition of prealloyed Cr. The base powder



Fig. 6. Microstructure, oxygen/carbon contents and apparent hardness of steels sintered at 1250 °C, with and without MA additions (cooling rate ~0.75 °C/s)

prealloyed with 0.85 Mo presents bainitic microstructures. None of the prealloyed powder grades presented in Fig. 6-left have sufficient hardenability to form martensite at the cooling rates applied here.

The microstructures of steels containing 4 wt.% additions of MA are presented in Fig. 6-right. Small additions (4 wt.%) of MA to a plain Fe base powder provides bainitic areas surrounding the pearlitic/ferritic microstructures present in the core of the iron base powders. In case of Fe-0.85 prealloyed powders, very significant effects are observed with the addition of 4 % MA, which provides microstructures consisting of small upper bainite cores surrounded by areas of lower bainite and martensite with considerably higher microhardness. Thus, the addition of MA provides an increase of the apparent hardness to 250 HV10 (from 156 HV10 in the Fe-0.85Mo base powder), for similar final (combined) carbon contents (~0.35 % C). But the most significant increase in apparent hardness is observed when using Fe-1.8Cr prealloyed powder. With 4 wt.% additions of MA the microstructure changes from pearlite/ferrite to lower bainite cores surrounded by broad martensitic areas, which give an apparent hardness of ~310 HV10 in the as sintered condition.

Fig. 7 shows a summary of the properties (HV10 vs Impact energy) of different materials processed at 1120 °C and 1250 °C in the as sintered condition. The materials can be divided in two groups depending on the total amount of alloying elements added to the steel (without considering carbon). The group with the lower total amount of alloying elements (<2 wt.%) contains the prealloyed grades Fe—0.85Mo and Fe—1.8Cr, as well as the steels produced by combining plain Fe base powder with 4 wt.% MA. The data highlighted in the box (HST) correspond to the samples sintered at 1250 °C, while the rest of the data corresponds to the sintering runs at 1120 °C. For the group with the lower total amount of alloying elements (<2 wt.%), the masteralloy approach seems to provide better (or at least similar) combinations of properties (HV10 vs Impact energy) than the prealloyed approaches. This holds both for the sintering runs at 1120 °C and at 1250 °C.

The group with the higher total amount of alloying elements ( $\sim$ 3÷4 wt.%) shows considerably higher apparent hardness values. This group contains the prealloyed grade Fe—3Cr—0.5Mo, as well as the «hybrid» combinations which consist of prealloyed powders with small contents of alloying elements (Fe—0.85Mo and Fe—1.8Cr) mixed with small additions of masteralloy (4 wt.%). For a similar total amount of alloying elements, the «hybrid» approaches seem to provide the most advantageous combinations of properties at both sintering temperatures. Using the hybrid combinations, apparent hardness values around 250—350 HV10 are obtained in



**Fig. 7.** Apparent hardness vs. Impact energy of steels alloyed through different routes Plain MA approach: Fe + 4MA, Prealloyed approach: PA–Fe–1,8Cr or PA–Fe–3Cr–0,5Mo, Hybrid approach: PA–Fe–1,8Cr + 4MA and PA–Fe–0,5Mo + 4MA. Samples highlighted in a box and marked as HST were sintered at 1250 °C, the rest of the data correspond to the samples sintered at 1120 °C

the as sintered condition for steels with final carbon contents around 0.30-0.35 %.

# Effect of sintering temperature on microstructure and properties of steels containing masteralloys

It is well known that high sintering temperatures provide a significant increase in the mechanical performance of low alloy sintered steels, particularly for those containing elements such as Cr, Mn and Si, with a high affinity for oxygen (both in prealloyed and masteralloy approaches). However, such high temperatures are often less attractive for industrial production. In the particular case of masteralloys, the differences in properties can be attributed to various phenomena: enhanced reduction of oxides at high temperature, changes in the morphology of the pores, improved dissolution of masteralloy particles and thus better distribution of alloying elements, etc. In order to study the effect of the sintering temperature on the microstructure and properties of the steel, samples containing Fe-1.8Cr + 0.5C + 4MA were sintered at increasing temperatures in the range between 1120 and 1300 °C. Fig. 8 shows the evolution of the microstructure with temperature. The low magnification images (left column) give an idea of the distribution of the different phases, and the higher magnification images (on the right) show in more detail the phases present. After sintering at 1120 °C the core of the base powder particles present pearlitic microstructures, while the more highly alloyed areas exhibit mainly martensitic (and also some bainitic) areas. A significant amount of less alloyed pearlite areas (darker) are observed when sintering at 1120 °C. By increasing the sintering temperature to 1180 °C, the better distribution of the alloying elements is evidenced by the bainitic cores (instead of pearlitic), and especially by the considerably broader martensitic areas. As the sintering temperature increases, the size and amount of the bainitic areas decreases (due to the enhanced diffusion of alloying elements), and the porosity becomes smaller and more rounded.

The amount of oxygen after sintering at 1120 °C and 1180 °C is approximately that of the starting powder mix, which suggests that hardly any removal of oxygen from the sample has taken place. Most likely only a transformation of the oxides carried on the starting powders (mainly Fe oxides) into more stable ones (Cr, Mn, Si containing oxides) occurred, as described in [26, 27]. A marked decrease of the oxygen content is observed after sintering at 1220 °C (~0.03 % O at 1220 °C. vs ~0.16 % O at 1120 °C), which indicates that at this tem-

perature a significant reduction of the oxides is achievable under the sintering conditions used. The carbon content decreases at temperatures above 1220 °C, which corresponds to the consumption of carbon required for the reduction of the oxides. However, a significant decarburization is observed when sintering at 1300 °C that cannot be attributed exclusively to the reduction of oxides, but is most likely related to the conditions in the furnace during these runs, decarburization through reaction of C with H<sub>2</sub>O to form CO + H<sub>2</sub> generally being promoted by higher temperatures.

Fig. 9 shows a summary of the mechanical properties obtained with steels sintered at different temperatures. Considering the relatively low amount of alloying elements used (~3.7 wt.%), these steels present excellent mechanical properties even at the lowest sintering temperature. For sintering at 1120 °C apparent hardness ~292 HV10 and UTS ~ 896 MPa are combined with an impact energy ~13 J/cm<sup>2</sup> and elongation ~1 %, for steels in the as-sintered condition. These properties are equivalent or even superior to those obtained under similar processing conditions using commercial alternatives based of diffusion alloyed grades which contain almost double the amount of more expensive alloying elements (Cu, Ni, Mo).

By increasing the sintering temperature to 1180 °C a significant improvement in apparent hardness and UTS values is observed, which is in agreement with the harder and more homogeneous microstructures observed in these steels. The better distribution of the alloying elements observed at this temperature is most likely caused by the formation of significant amounts of liquid phase by melting of the MA particles (with a melting range  $\sim$ 1120÷1200 °C). This suggests that a redesign of the MA composition to form a liquid phase at lower temperatures might help to obtain even better properties in sintering runs at 1120 °C. Such improvement in properties is actually observed in apparent hardness and UTS, while elongation and impact energies are very similar at 1120 °C and 1180 °C.

When increasing the sintering temperature to (and above) 1220 °C, UTS and apparent hardness show a slight increase, but the most significant effect on properties is observed in the elongation and impact energy values. Apart from the positive effect of the porosity rounding at high temperatures, the improvement in ductile properties observed when sintering at 1220 °C (and above) is most likely related with the more effective removal of oxides observed at these temperatures.

The very competitive properties observed at low sintering temperatures (1120 °C) are mainly a consequence



Fig. 8. Microstructure of steels Fe-1.8Cr+0.5C+4MA pressed at 600 MPa and sintered for 30 min in  $N_2$ -5H<sub>2</sub> at different temperatures (cooling rate ~0.75 °C/s)



Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

Fig. 9. Mechanical properties at different sintering temperatures

of the very positive effect of the alloying elements used on the hardenability of the material, which allows obtaining high values of hardness and tensile strength. Very reasonable elongations and impact energies are also observed at this temperature regardless of the high oxygen content. This is most likely due to the fact that the oxides still present are not anymore found as an homogeneous layer that covers the base powder particles, but as particulate oxides on the sintering contacts [35-37]. This means that, even if the oxygen content is not reduced when sintering at 1120 °C, the oxides do not inhibit diffusion, allowing the formation of sintering contacts between particles. By increasing the sintering temperature above 1220 °C it is possible to promote the reduction of these more stable oxides, which plays a very important role in improving the quality of the sintering contacts. Thus, both the impact energy and the elongation are significantly improved at this temperature, which shows that the full potential of these materials is only obtained at the high sintering temperatures required for the reduction of the oxides.

# Summary and conclusions

The new developments in the study of liquid phase designs and chemical reactions, together with the ad-

vances made in atomization processes, open a completely new frame of possibilities for the commercial application of masteralloys.

Particularly the use of Ultra High Pressure Water Atomized (UHPWA) masteralloy powders provides the possibility of significantly increasing the hardenability of commercial steel powders at very low alloying cost and with more flexibility to select the final composition of the steel (as compared with the fully prealloyed approach).

The «hybrid alloying approach» presented in this paper (combination of an Fe–1.8Cr prealloyed base powder with 4 wt.% of an Fe–42Mn–6Si–0.4C masteralloy) can be used to obtain materials with excellent mechanical properties in the as-sintered condition, even when using low sintering temperatures. As-sintered samples processed at 1120 °C achieved apparent hardness ~292 HV10 and UTS ~ 896 MPa combined with impact energies ~13 J/cm<sup>2</sup> and ~1 % elongation.

Increasing the sintering temperature provides better homogenization of the alloying elements. Already sintering at 1180 °C gives microstructures consisting of bainitic cores surrounded by broad martensitic areas. The better homogenization of the alloying elements obtained using only a slightly higher sintering temperature (1180 °C) improves the apparent hardness and UTS values (~338 HV10 and ~1041 MPa respectively), for similar impact energies and elongations: (~16 J/cm<sup>2</sup> and ~1.2 %). Sintering at 1220 °C provides also a significant improvement in elongation and impact energy most likely due to the enhanced reduction of the oxygen content (~0.03 % O at 1220 °C, vs ~0.16 % O at 1120 °C). The oxygen-sensitive alloying elements present both in the base powder (Cr) and in the master alloy (Mn and Si) form stable oxides that require high sintering temperatures to be reduced. For the specific combination of base powder and masteralloy used in this study, the sintering conditions 1220 °C and N2-5H2 atmosphere seem to be sufficient to ensure a significant reduction of the oxides. This enhances the quality of the sintering contacts, thus providing better impact energy and elongation values (~26 J/cm<sup>2</sup> and 1.94 %) but only slightly higher apparent hardness and UTS (~351 HV10 and ~1094 MPa).

A proper design of the masteralloy composition and its interaction with the base powder could help to obtain materials with high hardness and UTS values even when sintering at 1120 °C (by providing a sufficiently good homogenization of the alloying elements at low temperature). However, the formation of strong sintering contacts requires a proper removal of oxides that, in systems containing elements such as Cr, Mn and Si, can only be achieved at higher temperatures. In this sense, thermoanalytical techniques are a good tool to identify the exact temperature ranges needed for obtaining a significant reduction of oxides for a certain combination of base powder and masteralloy. The full potential of these materials can only be achieved by sintering at a temperature sufficiently high to promote reduction also of the more stable oxides.

# **Acknowledgements**

The research leading to these results has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013/ under REA grant agreement № 625556, and from the Austrian Science Fund (FWF): project number M 2441-N36 (Lise Meitner-Programm).

# References

- Albano-Müller L., Thümmler F., Zapf G. High-strengh sintered iron-base alloys by using transition metal carbides. *Powder Metallurgy*. 1973. Vol. 16. P. 236–256.
- 2. Zapf G., Dalal K. Introduction of high oxygen affinity elements manganese, chromium and vanadium in the powder metallurgy of P/M parts. In: *Modern developments in*

*powder metallurgy*. Vol. 10. Princeton, USA: Metal Powder Industries Federation, 1977. P. 129–152.

- Schlieper G., Thümmler F. High strength heat-treatable sintered steels containing manganese, chromium, vanadium and molybdenum. *Powder Metall. Int.* 1979. Vol. 11. P. 172–176.
- Banerjee S., Schlieper G., Thummler F., Zapf G. New results in the master alloy concept for high strength sintered steels. In: Modern developments in powder metallurgy. Vol. 13. Princeton, USA: Metal Powder Industries Federation, 1980. P. 143–157.
- Zhang Z.Y., Sandstrom R. Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing. J. Alloys Compd. 2004. Vol. 363. P. 194-202.
- Beiss P. Alloy cost optimization of high strength Mn– Cr–Mo steels with kerosene-atomized master alloy. In: Advances in powder metallurgy & particulate material. Part 1 (7). Princeton, USA: Metal Powder Industries Federation, 2006. P. 12–20.
- Khraisat W., Nyborg L. Liquid phase sintering of ferrous powder by carbon and phosphorus control. *Powder Metall.* 2003. Vol. 46. P. 265–270.
- Xiu Z., Salwen A., Qin X., He F., Sun X. Sintering behaviour of iron-molybdenum steels with the addition of Fe– B–C master alloy powders. *Powder Metall.* 2003. Vol. 46. P. 171–174.
- Xiu Z.M. et al. Effect of Fe-B and Fe-C master alloy powders on the liquid phase sintering of Fe-Mo-B-C sintered steels. National Technical Information Service (NTIS) engineering database. Unclassified report PB-97-102354. Springfield, Virginia, USA, 1995.
- Tojal C., Gomez-Acebo T., Castro F. Development of PM stainless steels with improved properties through liquid phase sintering. In: *Progress in powder metallurgy*. Pts. 1, 2: Proc. PM2006 (Busan). *Mater. Sci. Forum*. 2007. Vol. 534– 536. P. 661–664.
- Fischmeister H.F., Larsson L.E. Fast diffusion alloying for powder forging using a liquid-phase. *Powder Metall*. 1974. Vol. 17. P. 227–240.
- 12. *Fischmeister H., Drar H.* Zinc as an alloying element in Cu–Mn-steel powder forgings produced by liquid-solid alloying. *Powder Metall. Int.* 1977. Vol. 9. P. 114–118.
- Chen M. Liquid phase sintering of Fe with Cu base alloy powders. Report LBL-5770. Berkley, California, USA: Lawrence Berkeley Laboratory, 1976.
- Klein A.N., Oberacker R., Thümmler F. High-strength Si-Mn-alloyed sintered steels – microstructure and mechanical properties. *Powder Metall. Int.* 1985. Vol. 17. P. 13–16.
- Klein A.N., Oberacker R., Thümmler F. High-strength Si-Mn-alloyed sintered steels – sinterability and homogenization. *Powder Metall. Int.* 1985. Vol. 17. P. 71–74.

- Klein A.N., Oberacker R., Thümmler F. Development of new high strength Si—Mn-alloyed sintered steels. In: *Modern developments in powder metallurgy*. Vol. 16. Princeton, USA: Metal Powder Industries Federation, 1985. P. 141–152.
- Mocarski S. et al. Master alloys to obtain premixed hardenable powder metallurgy steels. *Powder Metall.* 1996. Vol. 39. P. 130–137.
- Sarasola M., Sainz S., Castro F. Liquid phase sintering of PM steels through boron-containing master alloy additions. In: Proc. EuroPM 2005 Prague, PM Low Alloy Steels IV. Shrewsbury UK: EPMA, 2005. P. 349–356.
- Sainz S. et al. Sinterability, hardenabilility and mechanical properties of Mn-containing PM steels through the use of a specially designed Fe-Mn-C master alloy. In: Advances in powder metallurgy & particulate materials. Pt. 1 (7). Princeton, USA: Metal Powder Industries Federation, 2006. P. 95–108.
- Castro F. et al. Processing routes for obtaining novel high performance Mn-containing PM steels. In: *Progress in powder metallurgy*. Pts 1, 2: Proc. PM2006 (Busan). *Mater. Sci. Forum*. 2007. Vol. 534–536. P. 705–708.
- Hamiuddin M. Effect of copper addition on sintering of ternary iron-powder premixes containing phosphorus. *Trans. Jap. Inst. Met.* 1982. Vol. 23. P. 195–210.
- Hamiuddin M., Upadhyaya G.S. Effect of transition-metal carbides master alloy mcm on sintering of iron and iron-phosphorus powder premix. *Powder Metall. Int.* 1980. Vol. 12. P. 65–69.
- 23. Du H., Morral J.E. Prediction of the lowest melting point eutectic in the Fe-Cr-Mo-V-C system. J. Alloys Compd. 1997. Vol. 247. P. 122–127.
- Gomez-Acebo T., Sarasola M., Castro F. Systematic search of low melting point alloys in the Fe-Cr-Mn-Mo-C system. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2003. Vol. 27. P. 325-334.
- Oro R., Campos M., Gierl-Mayer C., Danninger H., Torralba J.M. New alloying systems for sintered steels: Critical aspects of sintering behavior. *Metall. Mater. Trans. A.* 2015. Vol. 46. P. 1349–1359.
- 26. Oro R., Gierl-Mayer C., Danninger H. Application of ther-

mal analysis techniques to study the oxidation/reduction phenomena during sintering of steels containing oxygen-sensitive alloying elements. *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2016. Vol. 127. P. 91–105.

- 27. Gierl-Mayer C., Oro R., Danninger H. The role of oxygen transfer in sintering of low alloy steel powder compacts: A Review of the «Internal Getter» Effect. JOM. 2016. Vol. 68. P. 920–927.
- Oro R. Diseño de aleaciones maestras para la sinterización en fase líquida de aceros al Mn—Si: PhD Thesis. Madrid: Universidad Carlos III de Madrid, 2012.
- Oro R., Campos M., Torralba J.M., Capdevila C. Lean alloys in PM: from design to sintering performance. Powder Metall. 2012. Vol. 55. P. 294–301.
- Oro R., Bernardo E., Campos M., Gierl-Mayer C., Danninger H., Torralba J.M. Tailoring master alloys for liquid phase sintering: Effect of introducing oxidation-sensitive elements. Powder Metall. 2016. Vol. 59. P. 31–40.
- Oro R. et al. Mechanical performance of sintered steels containing fine masteralloy powders produced with a novel atomization technique. In: *Proc. EuroPM 2017* (Milan). Paper No. 3686139. Shrewsbury UK: EPMA, 2017.
- Danninger H., Gierl C. Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering. *Mater. Chem. Phys.* 2001. Vol. 67. P. 49–55.
- German R.M., Suri P., Park S.J. Review: Liquid phase sintering. J. Mater. Sci. 2009. Vol. 44. P. 1–39.
- James B.A. Liquid-phase sintering in ferrous powder metallurgy. *Powder Metall.* 1985. Vol. 28. P. 121–130.
- Chasoglou D., Hryha E., Nyborg L. Effect of sintering atmosphere on the transformation of surface oxides during the sintering of chromium alloyed steel. *Powder Metall. Progr.* 2009. Vol. 9. P. 141–155.
- Chasoglou D., Hryha E., Nyborg L. Effect of process parameters on surface oxides on chromium-alloyed steel powder during sintering. *Mater. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138. P. 405–415.
- Hryha E., Gierl C., Nyborg L., Danninger H., Dudrova E. Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese. Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 256. P. 3946–3961.

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-28-31

# Emerging challenges in solid-state sintering science and technology

# © 2018 Suk-Joong L. Kang, Rajendra K. Bordia, Eugene A. Olevsky

Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon, Republic of Korea Clemson University, USA San Diego State University, USA

Received 20.07.18, accepted for publication 23.07.18

Major research challenges in the field of solid-state sintering are noted following the authors' recent paper (J. Am. Ceram. Soc. 2017. Vol. 100. P. 2314–2352). They are highlighted in the areas of (i) modeling and simulation (mesoscale as well as macroscale), (ii) microstructural evolution with respect to interface structure, (iii) novel sintering techniques, and (iv) solutions for practical systems.

Keywords: solid-state sintering, modeling and simulation, microstructural evolution, novel techniques, sintering research.

**Suk-Joong L. Kang** – Dr.-Ing., Dr. d'Etat, Distinguished Professor (Emeritus), Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST) Republic of Korea. E-mail: sjkang@kaist.ac.kr.

**Rajendra K. Bordia** – PhD, Professor and Chair, Department of Materials Science and Engineering, Clemson University, Clemson, South Carolina, USA. E-mail: rbordia@clemson.edu.

**Eugene A. Olevsky** – PhD, Distinguished Professor and Director, Powder Technology Laboratory, San Diego State University, San Diego, California, USA. E-mail: eolevsky@sdsu.edu.

**Citation:** *Suk-Joong L. Kang, Rajendra K. Bordia, Eugene A. Olevsky.* Emerging challenges in solid-state sintering science and technology. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2018. No. 4. P. 28–31. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-28-31.

### Introduction

Sintering, one of the oldest human technology, has been developed and utilized since the prehistoric era with firing of potteries. Systematic studies in this field, however, started only from the 1940's [1–3]. A remarkable body of scientific knowledge has since been accumulated and tremendous technical developments have been achieved. Sintering is a key technique for fabricating numerous novel materials and components, and an important technology in modern industry.

Recently, in a centennial feature article of the Journal of the American Ceramic Society, technological as well as fundamental developments in sintering were reviewed and future research directions and areas were suggested [4]. This note summarizes the suggested future research challenges of solid-state sintering in commemoration of the centennial birth of the late Professor Grigorii Valentinovich Samsonov.

# Challenges in sintering research

### 1. Modeling and simulation of sintering

Modeling and simulation have been key subjects of sintering since early scientific studies to understand sintering fundamentals and sintering phenomena. In addition modeling and simulations have been essential in predicting the effect of process variables on sintering kinetics and microstructure development. This aspect has been critical in technologically implementing sintering as a controlled and predictable manufacturing process. With respect to the scale they treat, studies in this area can be categorized into two groups, mesoscale (the level of particles, grains, and pores) and macroscale (continuum scale, the level of components) studies.

Many of the mesoscale modeling and simulations on densification have been for simple and ideal systems with no grain growth, for example, two-particle systems and regularly packed mono-sized systems [5–8]. They provide a good physical basis of observed sintering phenomena. These systems assume that the grain boundary and the surface are a perfect atom source and sink, where the kinetics is linearly proportional to the driving force. Recent investigations, however, show that this assumption is valid only for systems with rough (atomically disordered) interfaces. For even partially faceted (atomically ordered) systems, the kinetics can be nonlinear with respect to the driving force (see section 2). Modelling and simulation studies that take into account the effect of the interface structure should be carried out to better understand the sintering phenomena in real systems.

Another issue in the mesoscale modeling and simulation studies is that the systems they consider are far from real systems, where particles have a given size distribution and grain growth takes place during densification. Although there have been analyses on microstructural evolution during sintering, they are for ideal systems with regularly spaced pores and simple pore/ boundary interactions [9–12]. Studies should take into account particle size distribution and packing, pore/ grain structure, and microstructural evolution in order to be realistic.

Macroscale modeling and simulation studies are based on continuum mechanics. They can predict the macroscopic sintering behavior of powder compacts fairly well and are utilized in optimizing the manufacturing of components, in particular those with complex shapes, multi-materials and multi-layered systems [13–18]. There is, however, need for improving the predictability of densification in connection with microstructure and microstructural evolution, and also with the interface structure. With advances in simulation capability, the shape change of the compact can be better predicted and its damage and fracture can be well controlled. The usability and predictability of simulation will further be improved through integrated studies with experiments.

# 2. Interface structure and microstructural evolution during sintering

Recent investigations show the critical effects of the interface structure, either rounded (atomically disordered) or faceted (straight, atomically ordered), on densification and grain growth [19, 20]. For (even partially) faceted systems, which account for most systems, there are critical driving forces for densification and grain growth with appreciable kinetics [21, 22]. It has also been shown that the difference in limiting density and the difference in microstructural evolution in the same system are due to the degree of faceting and hence the difference in their critical driving forces [21, 23].

The studies thus far on the effects of the interface structure on densification and grain growth have been performed for systems with average thermodynamic and kinetic properties of the boundaries. In reality, however, the properties are different from boundary to boundary for the same driving force. More quantitative and detailed studies on the properties and kinetics for individual boundaries as well as an ensemble of boundaries should be performed in order to better describe the sintering kinetics and phenomena. They may include (i) characterization and calculation (theory) of grain boundaries, their structural transition, and their motion, (ii) theory development of densification and simulation of microstructural evolution for faceted systems, and (iii) revisiting the effects of other parameters, such as impurities and second phase particles.

### 3. Development and application of novel techniques

There have been significant advances in developing novel sintering techniques, including pressure-assisted techniques and electric field/current-assisted techniques. Novel techniques with modification of thermal cycles have also been developed [24, 25]. The pressure-assisted techniques are well established and utilized to fabricate materials with low sinterability [26, 27]. The electric field/current-assisted techniques are being developed and provide remarkable enhancement of densification [28-35]. Their fundamentals including the underlying mechanisms, however, are not yet well understood. Process control also is required to fabricate products with uniform microstructure and properties. In addition to the sintering technique itself, additive manufacturing, a powder processing technique, has garnered notable attention in both academia and industry because of its versatility and convenience in making sintered parts of complex shapes. To increase the application of this technique, solutions to sintering issues of the processed powder compacts will be critical.

### 4. Solutions for practical systems

Numerous components for various applications are fabricated by sintering. In many cases, the components have either very complex shapes, layered structures, films on substrates, multi-phases or combinations of these. To solve practical issues in fabricating such components a sound understanding and solid control of sintering for the specific system as well as powder processing of the components are necessary. Although macroscale continuum theories have provided qualitative guidance for sintering these complex systems, there is a need for predictable quantitative theory and simulations. In most cases, this will require multi-scale theories and simulations. In addition, with a reduction of powder size to a nano-scale, which is the current trend, greater control of particle packing, grain growth, and densification during sintering than that for micron-sized powders is necessary. In sintering of layered compacts or films on substrates, the finite geometry aspects, including the size and thickness ratio, aspect ratio of the layer, and free edge effects, have not been extensively analyzed and are not yet well understood. Accordingly, many technical and fundamental studies are needed for individual systems and components.

### Remarks

We have briefly described current and emerging challenges and directions in sintering research. There may, however, be other challenges that are omitted in this note but warrant consideration. We hope that by overcoming the challenges described herein and others as well, the sintering science and technology will further be developed and continuously make critical contributions to modern and future industry and society.

# References

- Frenkel J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. J. Phys. 1945. Vol. 9. P. 385– 391.
- Pines B.Y. On sintering in the solid phase. Zh. Tekh. Fiz. 1946. Vol. 16. P. 737–745.
- 3. *Kang S.J.L.* Sintering: Densification, grain growth and microstructure. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- Bordia R.K., Kang S.J.L., Olevsky E.A. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. J. Am. Ceram. Soc. 2017. Vol. 100. P. 2314–2352.
- Kingery W.D., Berg M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation and self-diffusion. J. Appl. Phys. 1955. Vol. 26. P. 1205– 1212.
- Coble R.L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models. J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32. P. 787–792.
- Ashby M.F. A first report on sintering diagrams. Acta Metall. 1974. Vol. 22. P. 275–289.

- Wakai F. Modeling and simulation of elementary processes in ideal sintering. J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. P. 1471–1484.
- 9. *Brook R.J.* Pore-grain boundary interactions and grain growth. *J. Am. Ceram. Soc.* 1969. Vol. 52. P. 56–57.
- Hsueh C.H., Evans A.G., Coble R.L. Microstructure development during final/intermediate stage sintering. I. Pore/grain boundary separation. *Acta Metall.* 1982. Vol. 30. P. 1269–1279.
- Svoboda J., Riedel H., Zipse H. Equilibrium pore surfaces, sintering stresses and constitutive equations for the intermediate and late stages of sintering. I. Computation of equilibrium surfaces. *Acta Metall. Mater.* 1994. Vol. 42. P. 435–443.
- Kang S.J.L., Jung Y.I. Sintering kinetics at final stage sintering: model calculation and map construction. Acta Mater. 2004. Vol. 52. P. 4573–4578.
- Skorokhod V.V. Rheological basis of theory of sintering. Kiev: Nauk. dumka, 1972.
- Bordia R.K., Scherer G.W. On constrained sintering. I. Constitutive model for a sintering body. Acta Metall. 1988. Vol. 36. P. 2393–2397.
- Bordia R.K., Scherer G.W. On constrained sintering. II. Comparison of constitutive models. *Acta Metall.* 1988. Vol. 36. P. 2399–2409.
- Olevsky E.A., Tikare V., Garino T. Multi-scale study of sintering: A review. J Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. P. 1914–1922.
- Green D.J., Guillon O., Rödel J. Constrained sintering: A delicate balance of scales. J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. P. 1451–1466.
- Martin C.L., Bordia R.K. The effect of a substrate on the sintering of constrained films. Acta Mater. 2009. Vol. 57. P. 549–558.
- Choi S.Y., Kang S.J.L. Sintering kinetics by structural transition at grain boundaries in barium titanate. Acta Mater. 2004. Vol. 52. P. 2937–2943.
- Kang S.J.L, Lee M.G., An S.M. Microstructural evolution during sintering with control of the interface structure. J. Am. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92. P. 1464–1471.
- Lee M.G., Chung S.Y., Kang S.J.L. Boundary faceting-dependent densification in a BaTiO<sub>3</sub> model system. Acta Mater. 2011. Vol. 59. P. 692–698.
- An S.M., Yoon B.K., Chung S.Y. et al. Nonlinear driving force—velocity relationship for the migration of faceted boundaries. Acta Mater. 2012. Vol. 60. P. 4531— 4539.
- Jung S.H., Kang S.J.L. Repetitive grain growth behavior with increasing temperature and grain boundary roughening in a model nickel system. *Acta Mater.* 2014. Vol. 69. P. 283–291.

- 24. *Harmer M.P., Brook R.J.* Fast firing-microstructural benefits. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 1981. Vol. 80. P. 147–148.
- Chen I.W., Wang X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*. 2000. Vol. 404. P. 168–171.
- Coble R.L. Diffusion models for hot pressing with surface energy and pressure effects as driving forces. J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41. P. 4798–4807.
- Swinkels F.B., Wilkinson D.S., Arzt E., Ashby M.F. Mechanisms of hot-isostatic pressing. Acta Metall. 1983. Vol. 31. P. 1829–1840.
- Fedorchenko I.M., Burenkov G.L., Raichenko A.I. et al. Electrodischarge reaction sintering of powder mixtures. Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1977. Vol. 236. P. 585–588.
- Grasso S., Sakka Y., Maizza G. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): A review of patents 1906–2008. Sci. Tech. Adv. Mater. 2009. Vol. 10. P. 053001.2930.

- Garay J.E. Current-activated, pressure-assisted densification of materials. Ann. Rev. Mater. Res. 2010. Vol. 40. P. 445–468.
- Olevsky E.A., Bradbury W.L., Haines C.D. et al. Fundamental aspects of spark plasma sintering. I. Experimental analysis of scalability. J. Am. Ceram. Soc. 2012. Vol. 95. P. 2406–2413.
- 32. Olevsky E., Aleksandrova E., Ilyina A. et al. Outside mainstream electronic databases: Review of studies conducted in the USSR and post-Soviet countries on electric current-assisted consolidation of powder materials. *Mater.* 2013. Vol. 6. P. 4375–4440.
- Cologna M., Rashkova B., Raj R. Flash sintering of nanograin zirconia in < 5 s at 850 °C. J. Am. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93. P. 3556–3559.
- Dong Y., Chen I.W. Onset criterion for flash sintering. J. Am. Ceram. Soc. 2015. Vol. 98. P. 3624–3627.
- 35. *Olevsky E.A., Dudina D.V.* Field-assisted sintering: Science and applications. Springer Nature IP, 2018.

К 100-летию со дня рождения Г.В. Самсонова

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-32-47

# Compressibility curves of iron-base powders: Support for evaluating stresses on compaction tools or just a method for evaluation of raw materials?

© 2018 G.F. Bocchini, Italy

Received 17.05.18, accepted for publication 22.05.18

The forecast of maximum stresses on compaction tools is frequently based on the so-called compressibility curves, obtained according to specific standards. The analysis of compressibility curves enables to draw a simple analytical law, to utilize for further developments. The relationship between radial and axial pressure is described. The radial pressure is the design datum for the correct dimensioning of dies. Literature data on the relationship between applied pressure and friction coefficient enables to derive a model linking compact geometry and axial pressures effectively needed to reach specific densities. For part shapes characterized by a discrete extension on height – such as bushings, for instance – the effects of geometry are linked to 2 dimensionless parameters, one of physical nature (product of the pressure ratio multiplied by friction coefficient) and one of geometrical nature (ratio between «vertical» friction surfaces and double of compaction area). These dimensionless parameters enable to draw the «real» compressibility curves, linked to specific geometries. For part shapes characterized by small height – such as thin disks or plates – the effects of geometry again depend on two dimensionless parameters: one of physical nature (ratio between two times the friction coefficient and pressure ratio) and one of geometrical nature (ratio radius/height of the thin disk). Thinner the disk, higher the pressure needed to attain a given density. The theoretical results are compared with experimental data. The agreement between experimental data and forecasts based on the theoretical approach is good. The study proves that the standard compressibility curves, if uncritically utilized for predicting stresses acting on tools, are unsuitable to predict the stresses really acting at compaction end.

Keywords: compressibility, density, PM tooling & design, tribology.

Bocchini Gian Filippo - Dr., P/M consultant, Rapallo (Genova), Italy. E-mail: bocchini.mp@libero.it.

**Citation:** *Bocchini G.F.* Compressibility curves of iron-base powders: support for evaluating stresses on compaction tools or just a method for evaluation of raw materials? *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2018. No. 4. P. 32–47. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-32-47.

# Introduction

Every mechanical part to be used with safety must have a strength, - static and fatigue - appropriately higher than the load expected on operation. Furthermore, in the case of parts characterized by functional requirements of fair or good accuracy, the acting stresses must be lower than the stresses capable of causing plastic yielding of the provided material. In the case of P/M iron-based materials, peculiarly porous, with porosity ranging generally from 16 to 5 %, the mechanical strength, static or dynamic, is a function of density, type of alloying, sintering conditions, possible heat treatment, including sinter-hardening. As to the influence of density, the data in the literature are numerous, but not completely univocal. Presumably, in the USA, A. Squire, [1], was the first scientist to publish experimental results, as shown by Fig. 1. That chart became almost a classic, because P.W. Lee, [2], F.V. Lenel, [3], and, after half a century, J. Kosko, [4], republished the

same plot. Even R. Kieffer and W. Hotop, [5] published the Squire's results, with the additional indication that the American scholar had also studied the shear strength of sintered iron and had found an exponential law of dependence on density. A couple of years after A. Squire, also M.Ju. Balschin, in Soviet Union, [6], found experimentally a law of dependence of the same type, then confirmed in his text [7]. Always in past times, W.V. Knopp, [8], and G.S. Pisarenko, V.I. Troshchenko and A.Ya. Krasovskii [9] arrived at similar results. A few years later, H.H. Hausner, [10], published graphs, for P/M steels (7 % Ni, from 0 to 0.8 % C, density between 6.4 and 7.6 g/cm<sup>3</sup>), which clearly show exponential trends. The first contradictions appear with F.V. Lenel, [3], which published three graphs, relating to steels of different composition, with conflicting trends: exponential, parabolic, linear. F.V. Lenel states that the data came from an ASM publication, [11]. R.M. German, [12], proposes once again an exponential type relation, with different slopes for different materials, as shown in Fig. 2, with both logarithmic scales. Surprisingly, R.M. German specifies that, in the first approximation, the correspondence between tensile strength and density should be linear, according to R.T. DeHoff and J.P. Gillard [13]. This hypothesis, however, is inconsistent with any fractographic observation, clearly indicating that the size of inter-particle necks, (certainly lower, in relative terms, of the fraction of observable metal area at LOM), limits the mechanical strength. R.M. German, however, in a subsequent text, [14], published a table on the relationship between UTS and density of a simple carbon steel (0.5%), which clearly indicates a linear law. F. Thümmler and R. Oberacker, [15], republished a graph initially made by G. Zapf, Fig. 3, [16], and specify: «In practice, the tensile strength can be often interpolated linearly for densities ranging from 6.5 to 7.5 g/cm<sup>3</sup>, while rupture elongation and impact strength present a stronger dependence on porosity. This is true for a number of sintered steels, while others show a rather different behavior of



**Fig. 1.** Tensile strength versus density of sintered iron, from 6 powder grades; sint. one hour at 1100 °C (from F.V. Lenel [3])

the strength, with slope increase at high density... The linear dependence of strength from porosity, however, is not theoretically founded». Even W. Schatt and K.P. Wieters, [17], publish a diagram, due to G. Zapf, on which, for Cu-based sintered materials, the band of values clearly follows an exponential trend. P. Beiss, [18, 19], who published over 100 plots, is certainly the scien-



**Fig. 2.** Relationship between tensile strength and relative density of sintered materials (from R.M. German [12])



**Fig. 3.** Dependence of mechanical properties of P/M steels from sintered density (from G. Zapf [16])

 $R_m$  – ultimate tensile strength; A – rupt. elongation;  $a_k$  – fracture toughness

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2018

tist to be acknowledged as to quantity of data and graphs presented, where exponential trends prevail. As shown, the indications in the literature agree on one obvious fact: the mechanical strength of sintered materials is an increasing function of the density. The dependence law, however, does not appear univocal with certainty. Even the use of MPIF Standards, [20], or publications of very large powder producers, [21], does not allow drawing conclusive opinions. For completeness, we can stress that several authors attempted to model the mechanical behavior of porous materials, by means of different formulas, mainly of exponential type. Among the various proposed laws, the ones that seem to best match the experimental results are due to M. Eudier, [22], supplemented by G.F. Bocchini, [23], with the insertion of a pore form factor, and to H.E. Exner and D. Pohl, [24].

# Determination of compressibility according to the Standards

As shown, the mechanical properties of sintered metallic materials depend on density. Furthermore, frequent requirements of good dimensional accuracy oblige to choose materials that exhibit small dimensional changes on sintering and, consequently, small density changes. Then, the ability to reach high densities on cold (or «warm») compaction defines the suitability of any iron powder to densification by application of pressure. The so-called compressibility curves graphically represent the density changes that occur when a metal powder (or a mix) is under pressure within rigid tools. National and/or international standards, [25-27], completely specify the test procedures. Fig. 4 shows a typical tool for compressibility test. Since the purpose of the test is to evaluate the behavior of metal powders under relatively high pressures, the portion of the curve that gives densities below 200 MPa is usually neglected. This implies that the compressibility curves are not usable when some transfer of powder mass is needed, to prepare the correct filling configuration before the beginning of pressure increase. Usually, the maximum test pressure is at least 700 MPa. The scales of the diagram are linear and pressure is plotted on the x-axis, while density is plotted on the y-axis. With only a few exceptions, the compressibility curves of metal powders are typical, with a pronounced convexity upwards.

The main reasons that lead to this trend are:

• the progressive decrease in the voids between particles, both as fraction and size;

• the work-hardening of the metal.



Fig. 4. Example of simple tool for compressibility test

By means of the compressibility curves we can measure an «absolute» property of a given powder (or powder mix), i.e. the law of density increases as a function of the applied pressure, according to a standardized procedure on reference samples. This method appears suitable to test and compare different metal powders, and mixtures thereof. However, at least a priori, it could be unsuitable to predict the behavior of a powder subjected to pressure, when the shape of the green part substantially differs from that of compressibility samples (small cylinders or parallelepipeds).

# Analysis of friction conditions on different surfaces

In powder pressing the friction that contrasts densification acts between:

a) powder and surfaces of die and core-rods;

b) powder and faces of punches that apply pressure;

c) surfaces of powder particles in contact and in relative motion.

The conditions of the tribological couples are substantially different, as shown, qualitatively, in Table 1.

If we consider the average specific surfaces of iron powders commonly utilized for manufacturing P/M parts, with some approximation, we can estimate that, in a 70 g compact, the total powder surface is  $6.5 \cdot 10^4$  cm<sup>2</sup>, while other parameters change, as density increases, as shown in Table 2.

Even considering that the «true» surface of contact and sliding is a small fraction of the apparent, one, it should be clear that its value is still considerably high-

Contact zone	Die/powder	Punch/powder	Powder/powder	
Case	A	В	С	
Deformability of materials	Very different	Very different	Identical or very similar	
Hardness of materials	Very different	Very different	Identical or very similar	
Chemical affinity between materials	Modest	Modest	Very high	
Extent of sliding	From very high to nothing	Very modest	From very high to modest	

Table 1	. Distinctive	features	of	tribologia	al cou	ples	on	com	paction

er than that of powder-tool contact surfaces, which, at  $7.0 \text{ g/cm}^3$  density, for compressibility test specimens, indicatively, are  $10 \text{ cm}^2$  between punches.

Distinctive features of tribological couples on compaction and powder and 16 cm<sup>2</sup> between die and powder. These approximate evaluations show the basic role of lubricant for decreasing the resistance to densification coming from mutual sliding between powder particles. The importance sometimes given to wall lubrication seems worthy of a proper critical review.

Table 2. Features of pores and contact areasat two compaction densities; iron powder

Compact density, g/cm <sup>3</sup>	5.0	7.0
Average pore volume, cm <sup>3</sup>	$3.03 \cdot 10^{-10}$	$1.30 \cdot 10^{-10}$
Average pore diameter, cm	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$
Total number of pores	1.54·10 <sup>9</sup>	$1.54 \cdot 10^{9}$
Average pore surface, cm <sup>2</sup>	2.16.10-6	$1.25 \cdot 10^{-6}$
Total pore surface, cm <sup>2</sup>	$33 \cdot 10^2$	19·10 <sup>2</sup>
Maximum inter-particle contact area, cm <sup>2</sup>	6.17·10 <sup>4</sup>	6.31·10 <sup>4</sup>



Ordered stacking on filling app. (tap) density 4.0 g/cm<sup>3</sup>



final density 7.2 g/cm<sup>3</sup>

**Fig. 5.** Equally sized spherical particles arranged as fcc lattice: steps of plastic deformation on compaction

Since on compaction the pressure acts uniaxially, the plastic deformation of the particles is not isotropic. If we imagine the compaction of equally sized spherical particles, neatly stacked according to the fcc lattice, Fig. 5 shows, schematically, the ideal sequence of particle deformation. Actually, the particle shape is necessarily different from the spherical one (to ensure a sufficient green strength of compacts), while their size ranges within a broad spectrum, typically between about 0.02 and 0.18 mm.

Fig. 6, from W.B. James, [28], shows a section of a Fe + 2 % Cu pressed material, compacted according a vertical axis, after lubricant removal by suitable thermal process. Since the resistance to plastic deformation of copper particles is lower than that of iron particles, the harder granules squeeze the softer ones. In other words, the elongated shape of copper particles, predominantly on a nearly horizontal axis, appears as a clear sign of the anisotropy of plastic deformation in compaction.

Finally, Fig. 7 represents a schematic sequence, closer to real situations, also showing some movements of rotation (or rearrangement), imposed by the rigid punch face, which applies pressure, before the stage of material's plastic deformation begins.



**Fig. 6.** Vertical cross-section (compaction axis) of a presintered compact; Fe + 2% Cu (white section of particles) mix; atomized powder (from W.B. James [28])


**Fig. 7.** Schematic representation of particle rearrangement, rotation and deformation, under the action of a rigid punch

# Friction on the walls of die and core rods

A. Duffield and P. Grootenhuis, [29], have been the first scientists to analyze the equilibrium conditions of a thin powder layer, ideally isolated within a body subjected to axial pressure, and drowned the formula that describes the variation of the axial pressure due to friction on the die walls, as a function of the distance from the faces of punches. They used a very simplified theoretical model, which, strictly speaking, may be valid only as a first approximation. In fact, in the analytic development, they assumed a plane stress state also for quite large surfaces. Referring to Fig. 8 and using suitable measurement units, let us indicate with:

A the compaction surface, u the contact perimeter between powder and die, (and core rods, if present),  $p_i$  the uniform pressure applied at the instant t from both the upper and the lower punch (hypothesis of bilateral, symmetrical and simultaneous compaction), p the uniform pressure acting in axial direction, at the instant t, on a flat surface located at a certain distance, x, from the nearest punch, dh the infinitesimal thickness of a powder layer, (dh is measured as positive in the direction of increasing x), dp the small decrement of axial pressure on the infinitesimal thickness dx, consequence of the friction on the die (or lateral walls), originated by the radial pressure,  $p_r$  the radial pressure originated by the axial one, and to it proportional,  $\mu$ the ratio between radial pressure and axial pressure, at t instant,  $H_i$  the height «snapshot» of the compact at t instant,  $p_n$  the minimum axial pressure, which acts at time t. Considering the ideal condition of perfect symmetry, the minimum pressure is that one acting at half height of the compact, on the mid-plane, in the so-called «neutral» zone, f the friction coefficient, assumed as a constant, at time «t».

The powder layer, having infinitesimal thickness, must be in equilibrium under the action and the resulting reactions, due to friction, inter-particle inside the powder mass and on the side (die) walls.

The condition to fulfil is the following:

$$Ap = A(p - dp) + f\mu(p - dp/2)udx, \qquad (1)$$

i.e.

$$Ap - Ap + Adp = f\mu pudx - f\mu \frac{dx}{2}udx.$$
 (1')

Since it can be accepted that it is  $dp \cdot dx \ll dp$  and  $dp \cdot dx \ll dx$ , and considering that, when the *x*-coordinate increases the pressure *p* decreases, by means of a series of simple mathematical passages the solu-



Fig. 8. Equilibrium conditions of a thin powder layer in presence of side wall friction

tion of relation (1) can be obtained and expressed as follows

$$p_n = p_0 \exp\left(-f\mu \frac{uH}{2A}\right),\tag{2}$$

where  $p_0$  is the pressure exerted by the upper (or lower) punch.

Equation (2) indicates that the decrement of axial pressure is an increasing function of the friction coefficient. Plotting on a diagram, on a logarithmic scale, the  $p_n/p_0$  ratio, as a function of the aspect ratio H/D (*D* being the diameter of a small cylinder, without holes) straight lines can be obtained.

The slope of these straight lines increases as the friction coefficient increases. It should obvious that the decrement of axial pressure is much higher in the case of thin-walled hollow compacts.

Coming back to formula (2), being stated in advance that the axial pressure is constant on any horizontal section and on the face of the nearest acting punch, the law of variation given by the formula is valid only for high values of the ratio between friction area and compaction area. Such limitation can be easily accepted if the part geometry is characterized by a high ratio between side walls and compaction area. This condition is typical of many compact shapes, which may require quite high pressures to reach a given density. These increments of pressures, compared to the values typical of compressibility curves, come from the great extent of the area of side surfaces. Formula (2) enables evaluating the effects of friction on the axial pressure distribution. To go further, namely to evaluate the effects of pressure distribution on the average density, we should introduce a correspondence law between pressure and density. To be simple, we can consider the following semi-empirical relationship, going back to W.D. Jones, [30), and successfully applied by G.F. Bocchini, [31, 32]:

$$\gamma = a - bp + c\sqrt{p},\tag{3}$$

where a, b and c are typical parameters of a given powder mix, which can be obtained from three couples of associated values of pressure and density. Within the test range, the densities that can be obtained at various pressures can be foreseen with a good enough approximation. However, any extrapolation requires caution. In fact, it may happen that extrapolating (3) beyond determinate pressures — not so far from the extremes of the range indications physically unacceptable are drawn. At this stage, we can assume that previous hypothesis and equation (3), successfully applied to finite thicknesses, also holds for very thin powder layers. In this way, it is possible to find the analytical relationship, which relates average density with compact geometry, ratio between pressures,  $\mu$ , and friction coefficient *f*. Remembering the above-mentioned hypotheses, if *x* is the distance between the surface under consideration and the nearest punch face, the average density.  $\gamma_m$  must be given by the integral function:

$$\gamma_m = \frac{2}{H} \int_0^{H/2} \gamma_x dx = \frac{1}{L} \int_0^L \gamma_x dx.$$
 (4)

(For ease of writing and considering symmetric and bilateral compaction, it is better to refer to L = H/2). By inserting expression (4) into (3) we get

$$\gamma_m = \left[\frac{1}{L}\int_0^L a dx - \int_0^L bp dx + \int_0^L c\sqrt{p dx}\right],\tag{5}$$

i.e.

$$\gamma_m = \frac{a}{L} \int_0^L dx - \frac{b}{L} \int_0^L p dx + \frac{c}{L} \int_0^L \sqrt{p dx}.$$
 (5')

According to (2), at a generic ordinate x it is

$$p = p_x = p_0 \exp(-f\mu ux/A) \tag{2'}$$

so that equation (5') may be put in the form

$$\gamma_m = a - \frac{bp_0}{L} \int_0^L \exp\left(-f\mu \frac{ux}{A}\right) dx + \frac{c\sqrt{p_0}}{L} \int_0^L \exp\left(-f\mu \frac{ux}{2A}\right) dx.$$
(6)

From the solution of (6) by integration we get

$$\gamma_m = a + \frac{bp_0}{L} \frac{A}{f\mu u} \left[ \exp\left(-f\mu \frac{ux}{A}\right) \right]_0^L - \frac{c\sqrt{p_0}}{L} \frac{2A}{f\mu u} \left[ \exp\left(-f\mu \frac{ux}{2A}\right) \right]_0^L, \quad (7)$$

i. e.

$$\gamma_m = a + \frac{bp_0}{L} \frac{A}{f\mu u} \left[ \exp\left(-f\mu \frac{uL}{A}\right) - 1 \right] - \frac{c\sqrt{p_0}}{L} \frac{2A}{f\mu u} \left[ \exp\left(-f\mu \frac{uL}{2A}\right) - 1 \right].$$
(8)

At first, formula (8) seems rather complicated. However, it can easily be expressed in a relatively simple form by gathering a few quantities, which are either in the fractions or as exponents, as follows:

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2018

$$\gamma_{m} = a + \frac{bp_{0}}{K_{1}K_{2}} [\exp(-K_{1}K_{2}) - 1] - \frac{2c\sqrt{p_{0}}}{K_{1}K_{2}} \left[ \exp\left(-\frac{K_{1}K_{2}}{2}\right) - 1 \right].$$
(9)

 $K_1$  and  $K_2$  are two dimensionless parameters, defined, respectively, by the following equations:

$$K_1 = f\mu, \quad K_2 = Hu/(2A),$$
 (10)

where the previously explained quantities appear.

 $K_1$  is a parameter of physical nature while  $K_2$  is a geometrical one.

Expression (9) describes the relationship between the average density, the axial pressure exerted by punches, the ratio between the radial and the axial pressure, the wall friction coefficient and the geometry of any compact. For its practical use, in the strictest sense, the small test probes should have the same extent of lateral friction surface and, therefore, the same height. Consequently, the usual compressibility curves, obtained from samples having a constant weight, can be used only as an approximation. The previous formulas allow us to get, by calculation, sheaves of compressibility curves only if the same distribution of pressures assumed in the model proposed by A. Duffield and P. Grootenhuis, [29], can be applied to all the possible part shapes. Each curve of the sheaf characterizes a certain geometry of the parts, univocally defined by the dimensionless parameter  $K_2$ . To make these calculations, the values of the friction coefficient and the values of the pressure ratio are needed. Useful data have been published by W.M. Long, [33], G. Bockstiegel and J. Hewing, [34], E. Ernst et alii, [35], and again E. Ernst, [36]. Both, f and  $\mu$ , vary with pressure. Specifically, the friction coefficient decreases if pressure increases, according to a non-linear law, while the ratio between radial and axial pressures increases, following a nearly linear law. The results of compressibility test made on a high compressible iron powder, bulk-lubricated with 0.6 % Zn stearate, may be useful. Fig. 9 shows the experimental data and the calculated curve, by means of equation (3), at 400, 600 and 800 MPa. The equation of the curve is

$$\gamma = 2,763 - 0,00479 p_0 + 0,29765 \sqrt{p_0}$$
.

Table 3 lists the physical and geometrical properties of the specimens pressed to plot the compressibility curve.

Fig. 10 shows the curves obtained using the relationship (10) to plot the compaction density of a same powder mix, at different pressures, versus the  $K_2$  ratio between surfaces. Finally, Fig. 11 shows the curves of density for different values of  $K_2$ . The upper curve is higher than that of compressibility measured according to the standard test conditions. As we can see, the compact geometry



**Fig. 9.** Results of compressibility test (high compressibility atomized iron, bulk-lubricated) and curve calculated by means of equation (3)

-	-	-	-	-	-			
Pressure, MPa	Density, g/cm <sup>3</sup>	Volume, cm <sup>3</sup>	Springback, %	Diameter, mm	Area A, mm <sup>2</sup>	Height, mm	Area <i>S</i> , mm <sup>2</sup>	$K_2$ ratio
300	6.500	10.769	0.09	25.023	491.76	21.90	1721.53	1.75
400	6.800	10.294	0.12	25.030	492.05	20.92	1645.08	1.67
500	7.030	9.957	0.15	25.038	492.35	20.22	1590.79	1.62
600	7.180	9.749	0.18	25.045	492.64	19.79	1557.09	1.58
700	7.285	9.609	0.21	25.053	492.94	19.49	1534.18	1.56
800	7.340	9.537	0.24	25.060	493.23	19.34	1522.23	1.54

Table 3. Physical and geometrical properties of the small cylindrical compacts utilized to plot the compressibility curve of a high compressible iron powder, bulk-lubricated (0.6 % Zn stearate)

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия • 4 • 2018



**Fig. 10.** Influence of  $K_2$  ratio on compaction density; high compressibility iron powder, bulk lubricated (0.6 % zinc stearate)



**Fig. 11.** Curves of compaction density for different values of  $K_2$  ratio; high compressibility iron powder, bulk lubricated (0.6 % zinc stearate)

may have a significant impact on the pressures required to reach a certain density. To relationships used to plot the various curves are:

$$b^* = b \frac{K_1 K_2}{e^{-K_1 K_2} - 1}, \quad c^* = \frac{c}{2} \frac{K_1 K_2}{e^{-\frac{K_1 K_2}{2}} - 1},$$
$$\mu = 0,0005 p_a + 0,3219, \quad f\mu = 0,1.$$

The relationship between radial pressure and axial pressure is based on the experimental results of G. Böckstiegel and J. Hewing [34] and E. Ernst [35, 36], later confirmed by other scientists. In all experimental research on powder compaction, it has been found that the friction coefficient between densifying powder and tool surfaces, for mass lubricated mixes, decreases when the applied pressure increases, [35, 36].

# Friction on punch face with circular cross-section

Repeated experiences have shown that in case of compaction of a cylinder of height much larger than the average size of powder particles, (indicatively > 1000 times), the distribution of axial pressure is characterized by maximum values at the periphery and by one central area at nearly constant pressure, as schematically shown in Fig. 12. The different «motility» (the medical term «motility» appears apt to describe the possibility of displacement) of particles constrained near confining tool surfaces can explain the observed pattern of axial pressure distribution. In other words, the «degree of freedom» of particles far away from the compact «core» is reduced by the obstacles represented by die and punch surfaces. Differently, the powder granules at enough high distance from the confinement walls, especially vertical, are prevented from moving from their neighbor, equally stiff and resistant to plastic deformation. In these conditions, the resistance, which opposes displacements, is smaller, with consequent reduction of axial pressure on the punch that compresses the powder. Obviously, such a distribution of axial pressures appears also within the wall thickness of hollow shapes, if the horizontal and vertical dimensions are higher enough, in comparison to powder particles. The pressure distribution substantially changes when the part thickness is modest in compac-



Fig. 12. Distribution of axial pressure for big enough compact size

tion direction. With similar geometries, the possibility of displacement of particles decreases, due to the «blocking» effect attributable to punch faces. To determine the distribution of axial pressure, when forming compacts of small height, we can consider the equilibrium conditions of an elementary powder volume on densification. For simplicity, let us suppose that the part shape is circular and that compaction is bilateral, simultaneous and symmetrical. Fig. 13 is the model used to find the relationships for effects, [37].

With reference to Fig. 13, H is the thickness of the compact. The equilibrium condition of an ideally isolated small quoin of powdered material, [33], is

$$\sigma_r H r d\theta + 2\sigma_\theta H dr \frac{d\theta}{2} =$$
  
= 2 f p r d\theta dr + (\sigma\_r + d\sigma\_r) H(r + dr) d\theta, (11)

where f is the friction coefficient between punch faces and powder.



**Fig. 13.** Stresses acting on a small elemental sector (*H* thickness) during powder compaction



**Fig. 14.** Ratios between minimum axial pressure (on the outer radius) and maximum axial pressure (at the disk center), according to equation (18)

Both dr and d $\theta$  are sufficiently small, so as to neglect any variation of pressure, in the corresponding directions, on the horizontal faces of the small volume element. Therefore, we can assume that it is  $\sin d\theta = d\theta$ . If we divide equation (11) for  $d\theta$  we get

$$\sigma_r Hr + \sigma_{\theta} H dr =$$
  
= 2 fprdr + H(\sigma\_r + \sigma\_r dr + r d\sigma\_r + dr d\sigma\_r), (12)

which, dividing by r and H and changing the sign, can be rearranged in the form

$$d\sigma_r + \frac{\sigma_r - \sigma_{\theta}}{2} dr = -\frac{2fp}{H} dr$$
(13)

namely

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_r}{\mathrm{d}r} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = -\frac{2fp}{H}.$$
 (13')

For reasons of isotropy in the directions orthogonal to the action of the applied pressure, it may be assumed that, on any horizontal plane, it is  $\sigma_r = \sigma_{\theta}$ . With this assumption, equation (13') becomes

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_r}{\mathrm{d}r} = -\frac{2fp}{H},\tag{14}$$

where:  $\sigma_r$  is the stress acting in radial or tangential direction, *p* is the pressure acting in axial sense; its value depends on the considered point, i.e. on the position along a radius.

It can be now useful to repeat, as stated in [37], a short digression on the apparent contradiction between the dimensions of the elemental sector: two of them, dr and  $d\theta$ , are infinitesimal, whilst the height *H* is finite. Furthermore, the considered geometry seems to contradict, at least at first glance, what has been developed by A. Duffield et alii, [29], where the pressure variation in axial direction, between two horizontal planes placed at a short distance, dh, each other, has been expressly considered. Actually, for whichever horizontal plane inside the hardening powder mass, at a sufficiently high distance from the punch faces, the distribution of the axial pressures can be approximated by a constant course. On the contrary, the friction between punch faces and powder univocally determines the axial pressure distribution. The law of variation in radial sense depends on several factors, among which the distance from the extremity horizontal faces certainly prevails. In the case of high axial thicknesses, clearly, the assumption of a constant radial pressure is unacceptable and, more correctly, it should be replaced by an integral function. Conversely, in the case of relatively modest heights, the variation of radial pressures in vertical direction can be considered negligible. Therefore, the equilibrium condition expressed by (11) can be allowed, provided that the H height is small enough. A proportionality relationship, [33–36], links radial and axial pressure (having the latter a specific value):

$$p_r = \mu p_a \text{ (with } \mu = \mu(p_a) < 1 \text{ and } \mu = \mu(p_a) \text{).}$$
 (15)

Therefore, remembering also the equality between stresses and local pressures, formula (14) may be modified as follows:

$$\frac{\mathrm{d}p_r}{\mathrm{d}r} = -\frac{2fp_a}{H} \tag{16}$$

and again, simply indicating with p the axial pressure acting on the small element of the area,

$$\mu \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}r} = -\frac{2\,fp}{H} \tag{16'}$$

namely

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{2\,f\mathrm{d}r}{\mu H}.\tag{16''}$$

The indefinite integral of equation (16") is

$$\ln p = -\frac{2f}{\mu} \frac{r}{H},\tag{17}$$

which, transforming the logarithm in a power expression, gives

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{2f}{\mu} \frac{r}{H}\right),\tag{18}$$

where *p* is the axial pressure which acts on the powder at a distance *r* from the center of the figure,  $p_0$  is the axial pressure acting on the center of the compaction area, that is for r = 0.

If we now introduce two dimensionless parameters, one of physical in nature,  $M_1 = 2f/\mu$ , and one of geometrical nature,  $M_2 = r/H$ , the equation (18) can be written as

$$p = p_0 \exp(-M_1 M_2).$$
 (18')

The equations (17) and (18) indicate that the axial pressure on the faces of the powder mass on densification decreases along the radius, following a logarithmic law. The maximum value appears at the center, whereas the minimum value occurs on the circumference. The gradient of pressure, in radial direction, depends on:

• friction coefficient between punch faces and powder on densification;

- ratio between radial and axial pressure;
- geometry of the part.

It may be useful to remark that the dimensionless pa-

rameter  $M_1$  is formally the inverse of the dimensionless parameter  $K_1$  found in the analytical evaluation of the effect of friction between powder mix on densification and confining die walls. However, we should consider that the lubrication conditions and possibilities of movement of powder particles, in the two cases, are substantially different.

The geometric parameter,  $M_2$ , is instead a ratio between two lengths.  $M_2$  also turns out to be the inverse of  $K_2$  parameter, previously found. Eq. (18) enabled to plot the graph of Fig. 14. The two quantities f and  $\mu$  vary, with different laws, as functions of the compaction pressure. The stronger variation regards the friction coefficient, for bulk-lubricated powders mass: it can decrease from 0.2 to less than 0.05 as p increases, while, in the same range, *m* increases from about 0.5 to almost 0.7, [34, 36, 37]. Any effort to identify limitations and inaccuracies arising from the assumptions here made would require some specific investigation, on disks with different thin thickness and under different lubrication conditions of the punch faces. In addition, to take account of any change of friction coefficient, the experimental verifications should be repeated at different pressures. Independently of any targeted experimental investigation, it is notoriously difficult to comply with flatness tolerances on the faces of thin disks, which systematically tend to bulge at the center (few hundredths of a millimeter). The observed bulges replicate the different local elastic yielding of punches, coming from difference among local stress levels. By way of example, in the case of a 32 mm diameter and 2 mm height disk, the r/H ratio is 8.0. Assuming an average value of the  $f/\mu$  ratio, according to the graph of Fig. 14, the axial pressure acting on the outermost zone is equal to nearly 30 % of that acting on the center, to drop to less than 1 % if r/Hbecomes equal to 20.

## Axial pressure distribution in the case of circular shapes

If *F* indicates the force applied on compaction by the upper (and lower) punch, the average axial pressure,  $p_m$ , acting on a small disk with a radius at compaction end is

$$p_m = \frac{F}{\pi a^2}.$$
 (19)

More, if we consider that the axial pressure varies along a radius, it should be

$$F = p_m \pi a^2 = \int_0^a 2p \pi r dr \tag{20}$$

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2018

and also

$$p\pi a = 2\pi \int pr dr. \tag{21}$$

If we insert in Eq. (21) the expression of local pressure given by Eq. (18) and divide by  $\pi$ , we get

$$p_m a^2 = 2p_0 \int_0^0 r \exp(-M_1 M_2) dr$$
 (22)

that, remebering the definition of  $M_2$ , becomes

$$p_m = \frac{2p_0}{a^2} \int_0^0 r \exp\left(-\frac{M_1}{H}\right) r dr.$$
 (22')

Only for formal simplicity, let us write

$$b = M_1/H. \tag{23}$$

Then, from (22), we have

$$p_m = \frac{2p_0}{a^2} \int_0^0 r \exp(-br) dr$$
 (24)

and also

$$\frac{p_m a^2}{2p_0} = \int_0^0 r \exp(-br) \,\mathrm{d}r.$$
 (25)

The integral of the second term of (25) may be solved as follows

$$\int_{0}^{a} r \exp(-br) dr = \left[ \frac{-\exp(-br)}{b^{2}} (br+1) \right]_{0}^{a}$$
(26)

namely

$$\int_{0}^{a} r \exp(-br) dr = \frac{1}{b^{2}} [(-\exp(-br))(br+1)]_{0}^{a} =$$
$$= \frac{1}{b^{2}} [1 - (\exp(-ba))(ba+1)].$$
(26')

If we insert the solution of the integral given by (26') in (25), remembering that it is  $bH = M_1$  and indicating by  $M_{2\text{max}}$  the value corresponding to the outside radius of the disk, we get

$$p_0 = \frac{p_m (M_1)^2 (M_{2\max})^2}{2[1 - (\exp(-M_1 M_{2\max}))(M_1 M_{2\max} + 1)]}.$$
 (27)

This formula establishes the relationship between average and maximum pressure, which acts on the center of the disk. By analogy with the indications given by formula (19), at equal average pressure, the maximum value depends on compact geometry and friction coefficient.

It may be interesting to try to see graphically how the maximum pressure at the center of the disk varies as a function of  $M_1$  and  $M_2$  values. The trends are plotted in Fig. 15, which shows that the maximum calculated pressure at the center of the disk strongly increases as the thickness/radius ratio decreases.

The influence of the  $M_1$  ratio ( $M_1 = 2f/\mu$ ) is remarkable: at the same  $M_{2\text{max}}$ , ( $M_{2\text{max}} = a/H$ , a being the outer radius of the «thin» disk), the value of the maximum pressure at the center could theoretically increase, to become 4 or 5 times greater than the average one. It should also be noted that  $M_1$  values lower than 0.4 have been considered, remembering that friction coefficient decreases at increasing pressure on bulk-lubricated powder.

Obviously, the curves of Fig. 15 cannot describe real situations, since it should be assumed that the most heavily loaded areas of the punches deforms elastically and tend to involve the adjacent ones, less stressed, with a tendency towards reduction of the differences between local stresses.

The lenticular-type deformations usually observed on thin plates or disks, as already mentioned, appears as



**Fig. 15.** Variation of the maximum pressure, at the center of a thin disk, as a function of the ratio between radius and height (or thickness)



**Fig. 16.** Position of  $r^*$  radius,  $(r^* = r/a)$ , where the axial pressure is equal to the average one, function of the thickness of a «thin» disk having a radius

an indirect confirmation of this hypothesis. For a specific radius  $r^*$ ,  $(0 < r^* < a)$ , the axial pressure should have (on a specific radius) the same value of the average one, given by (22). According to (19), (21) and (22), when it is  $r = r^*$ , it should also be:

$$p_{r*} = p_0 \exp(-M_1 r^*/H) = p_m.$$
 (28)

If we insert in Eq. (28) the expression of  $p_0$  given by (27), after elimination of the exponential we get

$$\frac{r^*}{H} = \frac{1}{M_1} \ln \frac{(M_1)^2 (M_{2\max})^2}{2[1 - (\exp(-M_1 M_{2\max}))(M_1 M_{2\max} + 1)]}.$$
 (29)

This formula defines the variation law of the position of  $r^*$ , due to changes of physical and geometrical quantities involved. As Fig. 16 shows, the  $r^*$  radius tends to approach the part center when friction coefficient increases and thickness of the disk decreases. The variation range, anyhow, is relatively modest: from 0.54 to 0.66. Only by way of example, let us suppose that the flatness defect observed on a 30 mm diameter disk is 0.05 mm. This deformation, on a 100 mm long punch, corresponds to a difference between axial stresses of the order of 100 MPa. This value allows to assume that, as a result of different local elastic yielding of the punches, the effective radius of the area in which the local pressure is greater than the average is significantly larger than  $r^*$ . As a first approximation, in absence of other indications, we imagine to split into two equivalent areas the annulus defined by the radii  $r^*$  and a, and suppose that the area subject to local axial pressure greater than or equal to the average one includes the circle of radius  $r^*$  and half of the outside area. On the basis of the bundle of curves of Fig. 17, we can admit that, for a 3 mm thick disk, on the average, it is  $r^* = 0.62a$ . In this



**Fig. 17.** Position of the radius on which the local axial pressure is equal to the average one, as a function of  $M_{2\text{max}}$  ratio

case, the formal expression of the assumptions made, for r = 1.00 mm, is

$$\pi \cdot 1 \cdot 0.62^2 + \frac{\pi (1^2 - 0.62^2)}{2} = 2.175 \text{ mm}^2.$$
 (30)

This area corresponds to 69 % of the total surface. If we accept the proposed hypotheses, we can conclude that the «effective» pressure acts on an area that is approximately equal to 70 % of the total. Case by case, the curves of Fig. 16 allow obtaining less approximate indications.

As shown in Fig. 17, as the a/H ratio increases, i.e. as the relative thickness of the disc decreases, the  $r^*$  radius tends towards the center, with a linear law. In this way, also the area that we can consider «effective» for powder densification, i.e. the area where the local axial pressure is equal to or greater than the average one, decreases.

## Decrease of average density of thin disks

Within the explored fields,  $(M_1 \text{ and } M_{2\text{max}} \text{ variab-}$ les), the ratio between the area that can be considered effective for densification and the total one varies between 0.65 and 0.71. Given the modest variation, we can assume that the «effective» compressibility curves move downward, in comparison to the standard ones, as Fig. 18 shows. In other words, this corresponds to admit that, in the case of thin plates or disks, the real behavior of the powder in densification is worse than the standard, as if the powder becomes less compressible.



**Fig. 18.** Standard compressibility curve and «effective» compressibility curve for compacting low-thickness plates and disks

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2018

In Fig. 18, the compressibility curve that we can define «effective» is unique, but, in reality, given the effects of  $M_1$  and  $M_2$ , we can imagine the existence of a bundle of «actual» compressibility curves, spaced apart in dependence of friction coefficient and thickness/radius ratio. Another reason for the decrease of the average density of thin disks (or plates) derives from the presence of two «boundary layers», within which the density increases gradually proceeding towards the interior. These boundary layers, generated by reduced motility of particles directly in contact with the punch faces, have thicknesses depending on average particle size of the used powder, as found by G.F. Bocchini, [38]. Their effect on the average density is greater as the thickness of disk decreases. The presence of a boundary layer less dense than the average for the particular involves a whole series of possible consequences on the mechanical behavior in operation of sintered parts. The analysis of this aspect, however, is beyond the scope of this work.

## Support of experimental data

This theoretical study is not corroborated by any joint experimental investigation on density variations of compacts (and/or sintered parts) attributable to typical geometries and influenced by negative effects of friction resistance at tool walls. In the literature, however, there are some indications that agree with the assumptions and analytical developments here outlined. Fig. 19, for instance, shows a graph based on the data published



**Fig. 19.** Density distribution, in axial sense, of a iron bushing 16 mm high, uniaxially compacted. On the right, ideal line, corresponding to bilateral compaction, with  $K_2 = 16$  (from G. Mair [39], redrawn)

by G. Mair, [39], who measured, by slices, the density distribution of cylindrical bushings (16 mm nominal height), obtained by unilateral compaction of a high compressibility iron powder, bulk-lubricated with 1 % micronized wax. On the same figure there is the ideal line corresponding to a correct (symmetrical) compaction. On the figure, each dot indicates the density of a small height ring, cut at a given mean distance from the end face formed by the punch. As we can observe, the density decrease in axial direction shows a linear trend. In the same work, Mair presents other graphs, relating to bushes of different geometry, which confirm the dependence of the local density and - consequently – also on the average one, from the geometric parameter  $K_2$ . Furthermore, in the case of very high compaction pressure (between 810 and 920 MPa), other conditions being equal, the gradients of the curves of local density decrease, as the pressure increases, for a sort of «saturation» effect. In other words, at very high density the effect of pressure increases on density variations progressively decreases. The reason is that the more dense zones have very limited possibility, if any, of further densification. For most metals, any compressibility curve shows some trend to flatten as pressure increases.

G.F. Bocchini et alii, [40, 41], published a series of experimental results, obtained in a study made to confirm - or reject - the conclusions of a theoretical study on friction effects during compaction, [37]. The research investigated the possible density decreases of thin compacts vs. their thickness, on small discs as specimens  $(\Phi = 25 \text{ mm}, \text{high or normal compressibility iron pow-}$ der), with different lubricants and lubrication type. The green disks were presintered, to remove lubricants and to get a mechanical strength of samples compatible with the preparation of metallographic specimens, for stratigraphic observation and assessment of porosity gradients. The average density was measured by Archimedes' method. Fig. 20 and 21 show the density distribution of presintered disks, for 5 different lubrication conditions. On each case, the curves seem reach a horizontal trend as  $K_2$  is > 0.5. It is also interesting to observe the effect of wall lubrication, with a remarkable density increase in the range  $0.1 < K_2 \le 0.4$ . In the same investigation, G.F. Bocchini et alii, [40, 41], measured, by image analysis, the porosity variations vs. the distance from the face formed by a punch. Fig. 22 shows the results of those evaluations for disks obtained from atomized iron powder. The results obtained on samples based on sponge powder were similar. In both cases, within a very thin layer, proceeding from the outer surface towards the



**Fig. 20.** Average density of presintered thin disks versus the geometrical parameter  $K_2$ . Sponge powder (NC 100.24, from Höganäs AB); Compaction pressure 600 MPa (from [41, 42])



**Fig. 21.** Average density of presintered thin disks versus the geometrical parameter  $K_2$ . Atom. powder (ASC 100.29, from Höganäs AB); Compaction pressure 600 MPa (from [41, 42])



**Fig. 22.** Trend of porosity, inside thin surface layers, of presintered thin disks. Atomized iron powder, bulk-lubricated or with wall lubrication (from G.F. Bocchini et alii [40, 41])

part interior, the porosity decreases. As we can see, the boundary layer extends inward to about 0.3 mm. We should remember that the average size of a typical granule of atomized iron powder is about 0.1 mm. This trend, which any careful check on green or sintered parts can easily confirm, seems support the hypothesis of boundary layers formed on compaction and attributable to reduced local «motility» of powder particles, constrained by punch faces.

#### Conclusions

The pressure distributions during metal powder compacting, on die and punch faces, have been determined by simple geometrical models. The pressure drop increases as friction coefficient between powder mixes and tool surfaces increases. Uneven pressure distributions cause a decrease of average compact density, in comparison with the values drawn from standard compressibility curves.

In fact, since density increases, as compaction pressure increases, according to a non-linear law, if the axial pressure is uneven, the corresponding average density will be lower than that ideally obtained in case of constant pressure.

The analytical study on density decrease of compacts having relatively small thickness has allowed the formulation of equations relating average density and geometry. Two dimensionless parameters,  $K_2$  and  $M_2$ , which depend on the areas of compaction surface and side surfaces (die confining surface, and punch surfaces acting as die) affect pressure and density distributions. In case of part shapes strongly different from the standard specimens, the gap between indications given by usual curves and actual powder behavior may reach dangerous levels. The actual pressure differences may be so high as to imperil the integrity of some tool items or even press components. If the compact shapes are similar to thin disks or plates, a further decrement of the average density occurs, in comparison with standard curves, which depends on the presence of boundary layers with varying density. These boundary layers are always present, but their relative weight increases as part thickness decreases. More, if the parts have a small axial thickness and a relatively large compaction area, the axial pressure gradients may lead to flatness defect. According to the theoretical approach, such parts should always present a lenticular shape, with thickness difference increasing as thickness decreases. This result seems to explain some quality problems regarding flatness tolerance of thin parts.

Since the standard compressibility curves appear unsuitable to assess the compaction behavior of metal powders for different shapes, calculation methods suitable to plot approximate compressibility curves are presented. In conclusion, the answer to the dilemma of the title may be only one: the standard curves are useful to compare different powders, but are definitely unsuitable — or even dangerous — for any reliable forecast of stress levels actually acting on various elements of compaction tools.

#### References

- Squire A. Density relationship of iron powder compacts. Trans AIME. 1947. Vol. 171. P. 485.
- Lee P.W. Pressed and sintered parts and their applications. In: Powder metallurgy, applications, advantages and limitations. Chapter 4. Ed. E. Klar. Ohio: ASM, Metals Park, 1983.
- Lenel F.V. Powder metallurgy. Principles and applications. Princeton, New Jersey: Metal Powders Industries Federation (MPIF), 1980.
- Kosko J. Mechanical properties of high-performance powder metallurgy parts. In: ASM Metals Handbook. Vol. 7. Powder metals technologies and applications. Ohio: ASM, Metals Park, 1998.
- 5. *Kieffer R., Hotop W.* Sintereisen und sinterstahl. Wien: Springer Verlag, 1948.
- Balshin M.Ju. Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1949. Vol. 67. P. 831–837.
- 7. *Balshin M.Ju*. Pulvermetallurgie. Halle (Saale): Veb Wilhelm Knapp Verlag, 1954.
- Knopp W.V. Sintered nickel steels the path to improved properties. In: *Progress in powder metallurgy*: 6th Annual Meeting of MPIF. Chicago, 1960.
- Pisarenko G.S., Troshchenko V.T., Krasovskii A.Ya. Study of the mechanical properties of porous iron in tension and torsion. In: *Iron powder metallurgy*. N.Y.: Plenum Press, 1968. <u>P.</u>?
- 10. *Hausner H.H.* Handbook of powder metallurgy. N.Y.: Chemical Publishing Co. Inc., 1973.
- Ferrous powder metallurgy materials: ASM Metals Handbook. 9 ed. Vol. 1. Ohio: American Society for Metals, Metals Park, 1978.
- German R.M. Porous materials. In: Advances in powder technology: ASM Materials Science Seminar (Louisville, 1981). Ed. G.Y. Chin. Ohio: ASM, Metals Park, 1982.
- 13. *DeHoff R.T., Gillard J.P.* Modern developments in powder metallurgy. Vol. 4. Ed. H.H. Hausner. N.Y.: Plenum Press, 1971.

- German R.M. Powder metallurgy science. Princeton, New Jersey: MPIF, 1994.
- Thümmler F., Oberacker R. Introduction to powder metallurgy. Eds I. Jenkins, J.V. Wood. London: The Institute of Materials Science on Powder Metallurgy, 1993.
- Zapf G. Handbuch der Fertigungstechnik. Bd. 1. Urformen. Kap. 4. Hrsg. G. Spur. München: Hanser-Verlag, 1981.
- 17. *Schatt W., Wieters K.P.* Powder metallurgy, processing and materials. Shrewsbury, UK: European Powder Metallurgy Association (EPMA), 1997.
- Beiss P., Börnstein L. Group VIII: Advanced materials and technologies. Vol. 2. Materials, Subvol. A: Powder metallurgy data, Pt. 1. Metals and magnets. Berlin Heidelberg, N.Y.: Springer-Verlag, 2003.
- 19. *Beiss P.* Pulvermetallurgische Fertigungstechnik. Berlin-Heidelberg, N.Y.: Springer-Verlag, 2013.
- Standard 35: Materials standards for PM structural parts. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation (MPIF), 2009.
- Iron and steel powders for sintered components. Sveden: Höganäs AB, 2002.
- 22. *Eudier M.* Propriétés mécaniques des aciers frittés. *Planseberichte für Pulvermetallurgie*. 1966. Vol. 14 (29).
- Bocchini G.F. The influences of porosity on the characteristics of sintered materials. SAE Int. Congress and Exposition (Detroit, Michigan, 24–28 Febr., 1986). SAE Technical Paper 860148.
- Exner H.E., Pohl D. Fracture behavior of sintered iron. Powder Metall. Int. 1978. Vol. 10 (4). P. 193.
- Standard test method for compressibility of metal powders in uniaxial compaction: ASTM B331-85. Philadelphia, USA: American Society for Testing and Materials (ASTM), Nov. 1985.
- Method for determination of compactibility (Compressibility) of «Metal Powders»: MPIF Standard 45. Princeton, New Jersey, USA: Metal Powder Industries Federation (MPIF), 1988.
- Metallic powders, excluding powders for hard metals Determination of compactibility (compressibility) in uniaxial compression: ISO Standard 3927. International Standard Organization (ISO), 1977.
- James W.B. Microstructure development. EPMA PM Summer School (Acqui Terme, Italy, 22–29 June, 2008).
- Duffield A., Grootenhuis P. Pressing characteristics of air-atomized copper powders: Special Report No. 58. In: Symposium on Powder Metallurgy. London: The Iron and Steel Institute, 1956.
- Jones W.D. Fundamental principles of powder metallurgy. London: Edward Arnold (Ltd.) Publ., 1960.
- 31. Bocchini G.F. Density reduction due to wall friction

during compaction — A theoretical approach for a reliable quantitative evaluation. In: *Horizons of powder metallurgy*. Part II: Int. Powder Metallurgy Conference and Exhibition «P/M 1986» (Düsseldorf, 7 —11 July, 1986). Verlag Schmid, Freiburg, 1986. P. 849— 852.

- Bocchini G.F. Diminuzioni di densità nella pressatura dei pezzi in metallurgia delle polveri, causate dagli attriti alle pareti – Un approccio teorico per una valutazione quantitativa affidabile. In: 5 Convegno Nazionale su «Tribologia, attrito, usura e lubrificazione», AIM e ASMECCANICA (Sorrento, Italy, 7–9 Oct., 1987); La metallurgia italiana. 1989. Vol. 81. No. 7–8. P. 613–621.
- 33. *Long W.M.* Radial pressures in powder compaction. *Powder Metall.* 1960. No. 6. P. 73–86.
- Bockstiegel G., Hewing J. Verformungsarbeit, Verfestigung und Seitendruck beim Pressen von Metallpulvern. In: 3rd Europ. Symp. on Powder Metallurgy (Stuttgart, 1968). Chapt. 1.2, 32.
- Ernst E., Thümmler F., Beiss P., Whäling R., Arnhold V. Friction measurements during powder compaction. Powder Metall. Intern. 1991. Vol. 23. No. 2. P. 77–84.

- Ernst E. Axiale Pressvorgänge in der Pulvermetallurgie. Fortschrittberichte VDI, Reihe 2: Fertigungstechnik. Nr. 259. Düsseldorf: VDI Verlag, 1992.
- Bocchini G.F. Friction effects in metal powder compaction. Part 1. Theoretical aspects. In: *Int. Conf. on P/M and particulate materials* (Seattle, 14–17 May, 1995).
- Bocchini G.F. Influence of small die width on filling and compacting densities. *Powder Metall.* 1987. Vol. 30. No. 4.
- Mair G. Correlation between axial density and friction in the compaction and ejection of PM shapes. In: Metal Powder Report. Elsevier Science Publ. ltd., Sept. 1991. P. 60-64.
- 40. Bocchini G.F., Fontanari V., Molinari A. Friction and boundary layer effects on the apparent compressibility of iron powders determinated on thin disks. In: *P/M World Congress* (Paris, 6–9 June, 1994).
- Bocchini G.F., Fontanari V., Molinari A. Friction effects in metal powder compaction part two. Experimental results. In: *APMI/MPIF PM International Conf.* Seattle, WA, 1995.

**УДК** 621.762 + 536.46 + 669.45 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-48-61

## О применении процесса СВС для получения композита Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Ni

© 2018 г. А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.М. Рябов

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 03.06.18 г., доработана 05.06.18 г., подписана в печать 07.06.18 г.

Дан обзор результатов применения процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) для получения жаропрочных никелевых сплавов и композитов на основе карбида титана (TiC) и никеля. Для уменьшения хрупкости предложено заменить фазу TiC на карбосилицид титана Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и применить процесс CBC для получения каркасного композита Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>–Ni. Никель для пропитки каркаса Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> вводился в трех вариантах: с добавлением в реакционную смесь; в виде брикета, размещенного между двумя брикетами CBC-шихты; аналогично второму варианту, но с барьерными слоями из бумаги между брикетами никеля и шихты CBC. Показано, что во всех вариантах расплав Ni препятствует образованию MAX-фазы карбосилицида титана, приводя к его деградации. Введение Ni в реакционную смесь по первому варианту позволило получить однородный композиционный материал, пористость которого с ростом концентрации Ni до 50 % уменьшилась практически до нуля. В случае размещения Ni-брикета между двух прессованных брикетов CBC-шихты удавалось расплавить сравнительно небольшое количество никеля (23–29 % от массы образцов синтезируемых композитов), которого не хватало для полного заполнения пористых слоистых каркасов Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. При добавлении в Ni-брикет 20 % Si увеличивалась глубина пропитки, снижалась степень деградации MAX-фазы в месте пропитки, формировался более однородный композиционный материал, состоящий из пористого каркаса фаз TiC, TiSi<sub>2</sub> и Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, частично заполненных металлическим никелем при инфильтрации расплава Ni(Si).

Ключевые слова: CBC, горение, МАХ-фаза, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, пористый каркас, никель, пропитка, легирование, композиционный материал.

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов (МПМН) СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Латухин Е.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Рябов А.М. – аспирант кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: respelius@gmail.com.

**Для цитирования:** *Амосов А.П., Латухин Е.И., Рябов А.М.* О применении процесса СВС для получения композита Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>–Ni. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2018. No. 4. C. 48–61. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-48-61.

## Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M.

#### SHS process application in Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Ni composite fabrication

The paper reviews the results of using the process of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) to obtain high-temperature nickel alloys and composites based on titanium carbide (TiC) and nickel. In order to reduce the brittleness of these composites, it was proposed to replace the TiC ceramic phase by the MAX phase of titanium silicon carbide ( $Ti_3SiC_2$ ) and use the SHS process to obtain a  $Ti_3SiC_2$ -Ni skeleton composite. Nickel for  $Ti_3SiC_2$  skeleton infiltration was introduced in three variants: by introducing to the reaction mixture; in the form of a briquette located between two SHS charge briquettes; and similar to the second variant, but with the barrier layers of paper between the Ni and SHS charge briquettes. It was shown that Ni melt in all three variants prevents the formation of the titanium silicon carbide MAX phase thus leading to its degradation. Ni introduction into the reaction mixture according to the first variant made it possible to obtain a homogeneous composite, which became almost non-porous with an increase in Ni concentration up to 50 %. When the Ni briquette was placed between two compacted briquettes of SHS charge, it was possible to melt a relatively small amount of Ni (23–29 % of the mass of synthesized composite samples), which was not enough to completely fill the porous layered skeletons of  $Ti_3SiC_2$ . 20 % of Si added to the Ni briquette increased infiltration depth, lowered the degree of MAX phase degradation at the infiltration point, and formed a more homogeneous composite consisting of a porous skeleton of TiC, TiSi<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> phases partially filled with metallic nickel during Ni(Si) melt infiltration.

Keywords: SHS, combustion, MAX phase, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, porous skeleton, nickel, infiltration, alloying, composite.

**Amosov A.P.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., head of Department of metals science, powder metallurgy, nanomaterials of Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya str., 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Latukhin E.I. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of Department of metals science, powder metallurgy, nanomaterials of SSTU. E-mail: evgelat@yandex.ru.

**Ryabov A.M.** – postgraduate of Department of metals science, powder metallurgy, nanomaterials of SSTU. E-mail: respelius@gmail.com.

**Citation:** Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M. SHS process application in Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>–Ni composite fabrication. *Izv. vuzov.* Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2018. No. 4. P. 48–61 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-48-61.

## Введение

В настоящее время никелевые сплавы являются основным жаропрочным материалом для изготовления наиболее ответственных деталей газотурбинных двигателей и энергетических установок и остаются перспективным материалом для дальнейшего усовершенствования и использования в ближайшем будущем [1-4]. Но традиционное легирование этих сплавов такими элементами, как W, Mo, Cr, Co, Hf, Ti, Nb, полностью себя исчерпало, уступив легированию остродефицитными элементами, в первую очередь рением, притом что Россия практически не имеет природных источников ренийсодержащего сырья [3, 4]. Легирование достигло такого предела, что снизилась эффективность гомогенизации слитков вследствие дендритной и зональной неоднородности, возникновения пор, рыхлот и микротрещин, пластичность слитков значительно уменьшилась, что привело к резкому увеличению трудоемкости их производства и расходу металла, стало препятствием на пути их промышленного освоения.

Переход к технологии порошковой (гранульной) металлургии позволил в определенной мере избежать указанных недостатков, обеспечить высокий уровень гомогенности, прочностных свойств, коэффициента использования материала, однако обусловил необходимость организации сложного производства высококачественных порошков жаропрочных никелевых сплавов, в целом повысил стоимость производства изделий из этих сплавов. Перспективным направлением является также разработка интерметаллических никелевых сплавов на основе интерметаллических соединений никеля Ni<sub>3</sub>Al и NiAl. Дальнейший прорыв в области жаропрочных никелевых сплавов связывается с металлическими композиционными материалами (МКМ) с матрицей на основе никеля — как с эвтектическими МКМ с взаимопроникающим армирующим каркасом из нитевидных кристаллов карбидов тугоплавких металлов, так и с дисперсно-упрочненными МКМ с армирующей фазой из частиц оксидов тугоплавких металлов.

Достойный вклад в решение указанных проблем развития жаропрочных никелевых сплавов может внести использование достижений технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC), или синтеза горением, современное состояние которой по разработке перспективных материалов и покрытий представ-

лено в обзоре [5]. Наибольшие ожидания связаны с разработками по СВС-металлургии, основанной на сжигании металлотермитных смесей порошков оксидов элементов с металлом-восстановителем Al, образовании жидких продуктов горения (расплавов) и их фазоразделении под действием гравитационных или центробежных сил [6-9]. Таким методом получены слитки жаропрочных никелевых сплавов ЖС6У и ХТН 61 с более гомогенной структурой и мелкими включениями карбидов и интерметаллидов, чем у одноименных промышленных сплавов; слитки композита с интерметаллической матрицей Ni-Al (мас.%: Ni - 52,0; Al -22,4; Co - 16,9; Cr - 4,0; Mo - 4,0; Ti - 1,4; B -0,05; Zr — 0,05), в которой равномерно распределены округлые включения карбидов хрома и титана; слитки интерметаллического сплава NiAl-Cr-Co-Hf с последующими индукционным переплавом и плазменным центробежным распылением в сферические порошки размером 40-150 мкм, полностью удовлетворяющие требованиям технологий гранульной металлургии и аддитивного производства. СВС-металлургия позволяет снизить время изготовления жаропрочных материалов, применять простое высокотемпературное оборудование и минимизировать потребление энергии по сравнению с традиционной металлургией этих материалов.

Отмеченный выше литой композит с интерметаллической матрицей Ni-Al является дисперсно-упрочненным частицами карбидов хрома и титана с небольшим их количеством (Cr – 4,0, Ti - 1,4 мас.%), что является ограничением жидкофазной СВС-металлургии, так как при большом содержании армирующей фазы теряется текучесть расплава. Известно, что металлокерамические композиты (МКК) можно разбить на два вида: каркасные и матричные. Каркасные МКК состоят из двух взаимопроникающих непрерывных каркасов — металлического и керамического, а матричные — из непрерывной металлической матрицы и прерывистой, распределенной в матрице керамической фазы в виде дисперсных частиц, волокон или слоев [10—12]. Жесткий керамический каркас при большом объемном содержании керамической фазы обеспечивает такие преимущества, как лучшая износостойкость и возможность сохранения несущей способности при высоких температурах, приближающихся к температуре плавления металла. Еще в 1980-х годах было показано, что при термовакуумной обработке и сжигании шихтовых заготовок в термовакуумной камере можно получить пористые каркасы из различных тугоплавких соединений, в том числе ТіС, с пористостью порядка 50 % и прочностью в 1,5—3,0 раза большей, чем у аналогичных спеченных материалов той же пористости [13]. Объяснялось это тем, что очень высокие температуры СВС и самоочистка от примесей приводят к образованию сильных связей между частицами продуктов горения, их сварке с формированием пористого каркаса. Пропитка (инфильтрация) пористого каркаса ТіС расплавом жаропрочного никелевого сплава ЖС6У при температуре 1450 °С в течение 20-25 мин позволила получить образцы металлокерамического каркасного композита, предел текучести которого при t = 1100 °C превысил в 2,5 раза аналогичный показатель сплава ЖС6У.

Приведем еще два более современных примера. При изготовлении каркасного композита TiC (70-80 мас.%) / Ni<sub>3</sub>Al (30-20 мас.%) сначала синтезировали каркас TiC методом CBC, а затем по обычной технологии провели инфильтрацию каркаса расплавом Ni<sub>3</sub>Al при *t* = 1450÷1550 °C за 40—240 мин без приложения давления [14]. Пористый каркас с однородной структурой и взаимосвязанной пористостью из интерметаллических соединений системы Al-Cr был синтезирован методом CBC с нагревом в микроволновой печи, а затем пропитывался расплавами алюминия и меди по технологии литья под давлением [15]. В приведенных примерах процесс СВС пористых керамических каркасов выполнялся на простом оборудовании за короткое время и с низким энергопотреблением, но это была только первая стадия двухстадийной технологии получения каркасных металлокерамических композитов. Вторая стадия — инфильтрация каркаса — осуществлялась длительное время при высоких температурах, т.е. при большом энергопотреблении и на более сложном оборудовании.

Традиционная технология получения каркасных МКМ является двухстадийной: сначала путем неполного спекания изготавливают пористый каркас из керамики, а затем осуществляют пропитку каркаса расплавом металла или его сплава. Двухстадийная технология требует больших энергозатрат и дорогостоящего оборудования не только для получения каркаса, но и для расплавления металла и процесса пропитки. В этой связи для получения каркасных МКМ заслуживает внимания исследование возможности применения одностадийной технологии CBC, в которой процесс CBC

используется как для изготовления керамического пористого каркаса, так и, одновременно, для расплавления металла, которым пропитывается этот каркас. При этом СВС-каркас может иметь повышенную прочность по сравнению с аналогичным спеченным каркасом. Такая одностадийная технология СВС впервые была применена в 1975 г. при изучении возможности получения композиционных материалов в режиме горения, когда сжигалась смесь порошков (1 - x)(Ti + 0.7C) + x(0.9Mo + x)+ 0,1Re), в которой содержание металлической связки х менялось от 5 до 50 мас.% [16]. Продукт горения по составу представлял собой твердый сплав TiC<sub>07</sub>—Mo(Re), который при  $x \ge 25$  % содержал также примесь Мо<sub>2</sub>С. Это исследование выявило главный недостаток метода СВС — значительную пористость синтезируемых композитов, для уменьшения которой было предложено сочетать СВС с высоким давлением газовой среды, или с силовым компактированием, или с действием центробежных сил в центрифуге.

В дальнейшем была разработана одностадийная технология силового СВС-компактирования для получения однородных и функционально-градиентных изделий из безвольфрамовых твердых сплавов с большим содержанием керамической фазы (от 50 до 94 мас.%), во многих случаях на основе карбида титана с никелем [5, 13, 17]. В этой технологии порошок металлической связки или вводился в исходную смесь реагентов (шихту) для СВС керамической фазы, или располагался в виде отдельного металлического слоя, прилегающего к слою шихты. В первом случае металлический порошок плавился в процессе СВС и оставался внутри образующегося пористого керамического каркаса продуктов СВС. Во втором случае металлический слой расплавлялся от тепловыделения в шихтовом слое и пропитывал пористый керамический каркас продуктов СВС, сформировавшийся на месте соседнего шихтового слоя, под действием капиллярных сил смачивания или/и давления компактирования.

Методом силового CBC-компактирования изготавливались синтетические твердые инструментальные материалы марки СТИМ с высокими плотностью и твердостью, но малой пластичностью и высокой хрупкостью, не пригодные из-за этого в качестве конструкционных жаропрочных материалов, например, в газотурбинных двигателях, где материалы должны обладать высокими трещиностойкостью и ударной прочностью [4]. Для такого применения нужен керамический каркас не из высокотвердого, очень хрупкого TiC, а из более пластичного, вязкого керамического материала, например из MAX-фазы.

Под МАХ-фазой понимается тройное соединение, отвечающее формуле  $M_{n+1}AX_n$ , с гексагональной плотной упаковкой, где М — переходный металл, А — элемент А-подгруппы таблицы Менделеева, X — углерод или азот [18]. В МАХ-фазах сочетаются лучшие свойства металлов и керамики. Как металлы они электро- и теплопроводны, сравнительно пластичны, имеют высокий уровень трещиностойкости и термостойкости, обрабатываются резанием. Как керамика они обладают низкой плотностью, высокими модулями упругости, жаростойкостью и жаропрочностью. МАХ-фазы получают разными способами, среди которых наиболее простым и наименее энергозатратным является СВС. Этим способом синтезированы МАХ-фазы в химических системах Ті-С-Аl (карбоалюминиды Ті<sub>2</sub>AlC и Ті<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>) и Ті-С-Si (карбосилицид Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) [19-23]. Если сравнить прочность МАХ-фаз на изгиб, то самой прочной будет фаза Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (306-460 МПа), менее прочными — фазы Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> (170-340 МПа) и Ті<sub>2</sub>АІС (275 МПа) [17]. Наиболее термически стабильна из них фаза Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, у которой температура разложения составляет 2300 °С и может понижаться при наличии примесей. Карбосилицид титана Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в компактном однофазном состоянии, изготовляемый главным образом горячим прессованием, выделяется высокими значениями модулей упругости и сдвига (330 и 135 ГПа), имеет высокую трещиностойкость (4—7 МПа·м<sup>-0,5</sup>), хорошо противостоит термоудару, жаростойкий и жаропрочный (1000-1300 °С) [24]. На основании этих данных МАХ-фаза карбосилицида титана Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> была выбрана в настоящей работе для исследования возможности использования простого энергосберегающего процесса СВС для одностадийного получения каркасного металлокерамического композита с никелевой связкой Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Ni из сравнительно недорогих порошков составляющих его элементов, который мог бы стать основой нового никелькерамического материала с повышенной жаропрочностью при малой массе (плотность карбосилицида титана (4520 кг/м<sup>3</sup>) в 2 раза меньше плотности никеля (8900 кг/м<sup>3</sup>)).

Необходимо отметить, что в 2005 г. предпринималась попытка получить композит  $Ti_3SiC_2$ —Ni методом традиционной порошковой металлургии,

однако ее нельзя признать удачной [25]. Порошок Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, содержащий 7 об.% примеси ТіС, смешивался с порошком никеля (10-40 мас.%), прессовался под давлением 100 МПа и спекался в вакууме при температуре 1450 °С в течение 90 мин. Спеченные образцы композита получились со слоистой пористой структурой. Атомы Ni мигрировали по направлению к поверхности, формируя поверхностный слой металлического эксудата небольшой пористости с частицами Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и TiC. Под ним находился промежуточный слой с большей пористостью. Наконец, внутренняя часть образцов содержала очень мало никеля и представляла собой высокопористую структуру из слегка спеченных частиц Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и TiC. Такая своеобразная неоднородная слоистая пористая структура образцов была объяснена плохой смачиваемостью между Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и Ni в условиях изготовления композита Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>—Ni. Было также высказано предположение, что для достижения однородной структуры и высоких механических свойств композита необходимо в исходную смесь порошков ввести соответствующие добавки для спекания, которые улучшат смачиваемость и взаимодействие на поверхности контакта Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и Ni. В связи с этим является актуальным исследование возможности изготовления композита Ti<sub>3</sub>SiC2-Ni в условиях процесса СВС, протекающего при более высокой температуре, что должно способствовать улучшению смачивания каркаса Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> никелем, так как при повышении температуры смачиваемость никелем керамической фазы, например ТіС, улучшается [26]. Кроме того, важно было исследовать влияние легирования никеля кремнием на возможность получения металлокерамического композита в условиях СВС.

#### Материалы и методы эксперимента

Для исследования использовались следующие материалы: порошок титана марки ПТС (чистота 97,95 %<sup>1</sup>; средний размер частиц d = 100 мкм), порошок никеля карбонильного ПНК-1Л8 (99,7 %; d < 20 мкм), порошок кремния Кр0 (99,1 %; d == 5 мкм), углерод технический марки П-701 (99,7%; d = 70 нм, средний размер агломератов 1 мкм). Для удаления влаги исходные порошки подвергали сушке при  $t = 60 \div 70$  °С. Смешивание порошков

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Здесь и далее мас.%.

производили в шаровой мельнице в течение 1 ч. Для синтеза  $Ti_3SiC_2$  применяли шихту CBC, представляющую собой исходную смесь порошков титана, кремния и углерода (сажи) с соотношением компонентов 3Ti + 1,25Si + 2C, так как ранее проведенные исследования показали, что в процессе CBC происходит интенсивное испарение кремния и избыточное содержание кремния способствует повышению содержания MAX-фазы в продуктах синтеза [22, 27].

Из порошковых смесей односторонним прессованием формовали шихтовые брикеты в форме цилиндра Ø 23 мм массой 10 г и Ø 40 мм массой 20 г. Пористость шихтовых брикетов составляла ~50 %. Опыты проводили в 3 вариантах. В варианте 1 порошок никеля добавляли в СВС-шихту и использовали шихтовые прессованные порошковые брикеты из смесей состава (100 - x)(3Ti + 1,25Si + 1,2+ 2C) + *x*Ni, где *x* = 0, 10, 20 и 50 % — содержание никеля. В варианте 2 отдельно прессовали порошковые брикеты из никеля массой 6 и 8 г в пресс-форме Ø 23 мм, а также массой 12 г в пресс-форме Ø 40 мм, которые затем располагали между двумя шихтовыми брикетами 3Ti + 1,25Si + 2С массой 10 г каждый для Ø 23 мм и массой 20 г каждый для Ø 40 мм (рис. 1).

Для исследования влияния легирования никеля кремнием также прессовали порошковые брикеты  $\emptyset$  40 мм из смеси порошков, никеля и кремния (Ni — 10 г, Si — 2 г), которые по варианту 2 располагались между двумя шихтовыми брикетами 3Ti + 1,2SSi + 2C массой 20 г и  $\emptyset$  40 мм.

В варианте 3 опыты проводили так же, как и в варианте 2, но между прессованными брикетами 3Ti + 1,25Si + 2C и никеля размещались барьерные слои из обычной писчей бумаги.

Шихтовый брикет по варианту 1 или сборку из брикетов по вариантам 2 и 3 помещали в засыпку





из просушенного речного песка на глубине 15— 20 мм [23]. Зажигание шихтовых брикетов проводилось нихромовыми электрическими спиралями с помощью запальной смеси, представляющей собой ту же шихту СВС, но в насыпном виде. За счет тепла реакции СВС, инициируемой в шихтовых брикетах и приводящей к образованию пористого каркаса  $Ti_3SiC_2$  в этих брикетах, никель (или никель с кремнием) в среднем брикете нагревался, плавился и мог пропитывать пористые продукты реакции верхнего и нижнего брикетов или только одного из них. После остывания получались верхний и нижний образцы композита Ni— $Ti_3SiC_2$  или  $Ti_3SiC_2$ , если пропитки не было.

Фазовый состав продуктов СВС и их пропитки расплавом никеля определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров проводили на дифрактометре «ARL X'trA» («ThermoScientific», Швейцария). Использовали Си $K_{\alpha}$ -излучение при непрерывном сканировании в интервале углов 20 от 5 до 80 град со скоростью 2 град/мин. Исследование микроструктуры осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Jeol JSM-6390А» (JEOL Ltd., Япония). Локальный химический состав материала синтезированных образцов определяли методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью приставки «Jeol JED-2200» на СЭМ «Jeol JSM-6390А».

## Результаты эксперимента и их обсуждение

В первом варианте экспериментов исследовали непосредственное воздействие никеля на процесс синтеза MAX-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, когда порошок никеля вводился в исходную смесь порошковых реагентов. На рис. 2 представлена микроструктура сколов образцов карбосилицида титана, синтезированного с добавкой 10 % никеля и без него.

На основании ранее проведенных исследований [23] известно, что пластины — это карбосилицид титана, а округлые частицы — карбид титана. Из рис. 2 видно, что введение в исходную смесь порошка никеля изменяет микроструктуру продукта реакции. При добавлении 10 % Ni (рис. 2,  $\delta$ ) характерные пластины MAX-фазы имеют значительно меньший размер (в 5—9 раз), чем в варианте без никеля (рис. 2, *a*), а самих пластин значительно меньше. Кроме того, возросло количество мелких округлых зерен TiC размером 1—5 мкм.



**Рис. 2.** Общий вид скола образцов, синтезированных из шихт состава 3Ti + 1,25Si + 2C (*a*) и 90%(3Ti + 1,25Si + 2C) + 10%Ni (*б*)



**Рис. 3.** Общий вид скола образцов, синтезированных из шихт состава 80%(3Ti + 1,25Si + 2C) + 20%Ni (*a*) и 50%(3Ti + 1,25Si + 2C) + 50%Ni (*б*)

На рис. 3 показаны микроструктуры образцов, синтезированных с добавками в шихту 20 и 50 % Ni. Эти структуры представлены при большем увеличении, чем на рис. 2, — это позволило заметить, что при введении 50 % Ni пластин Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> нет (рис. 3,  $\delta$ ), а в варианте с 20 % Ni (рис. 3, a) их достаточно много. Эти выводы соответствуют результатам локального рентгеноспектрального анализа (рис. 4 и таблица).

Если судить по элементному составу, то точке 001 (см. рис. 4) соответствует состав TiC—TiNi, который занимает значительную часть площади изображения микроструктуры на рис. 3,  $\delta$  и 4, что свидетельствует о наличии интерметаллической фазы никелида титана. Данные элементного анализа для точек 002 и 003 отвечают сплаву TiC—TiSi<sub>2</sub>—Ni. Эти результаты можно объяснить

следующим образом. Применение процесса СВС для получения МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> изучено достаточно подробно [21-23, 27-31]. Показано, что образование карбосилицида титана в процессе СВС происходит в несколько стадий: на первой — образуются зерна твердой фазы карбида титана ТіС из элементных порошков Ті и С, а также расплав Ti-Si, на второй – кристаллизуется фаза Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> путем перестройки TiC в расплаве Ti-Si. Но образование МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> начинается не сразу, а спустя несколько секунд после появления фазы TiC и продолжается от нескольких секунд до десятков секунд. Из-за быстрого охлаждения СВС-продуктов полное превращение TiC и Ti-Si в Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> обычно не успевает пройти и конечный продукт наряду с Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> содержит побочные фазы, включая TiC, TiSi<sub>2</sub>.

Точка на рис. 4	С	Al	Si	Ti	Ni		
001	8,34/27,07	1,10/1,59	4,80/6,67	51,55/41,96	34,20/22,71		
002	7,43/23,17	_	17,38/23,17	39,68/31,02	35,51/22,65		
003	9,20/29,66	_	5,70/7,85	42,90/34,67	42,20/27,82		
Примечание Вчислителе – мас % в знаменателе – ат %							

Элементный состав синтезированного материала

**Рис. 4.** Места проведения локального рентгеноспектрального анализа образца, синтезированного из шихты состава 50%(3Ti + 1,25Si + 2C) + 50%Ni

В рассматриваемом случае наличие никеля с высокой реакционной способностью на второй стадии в жидкой среде Ti-Si приводит к его активному реагированию с титаном и связыванию в интерметаллическую фазу TiNi, что уменьшает количество синтезируемой МАХ-фазы. Кроме того, введение никеля в шихту снижает температуру процесса СВС, замедляя формирование МАХ-фазы, а наличие атомов Ni в расплаве Ti-Si препятствует превращению ТіС и Ті-Si в Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, в результате чего в конечном продукте остаются фазы TiC-TiSi<sub>2</sub>-Ni. Чем больше никеля добавляется в шихту СВС, тем меньше образуется МАХ-фазы. Из вышесказанного следует, что никель, введенный в шихту СВС даже в малых количествах, снижает выход МАХ-фазы и уменьшает размеры ее пластин, а большое количество никеля (50 %) приводит к полному отсутствию МАХ-фазы в конечных продуктах СВС.

Если перейти от фазового состава к структуре в целом образцов синтезированных композиционных материалов, то анализ рис. 2—4 показывает однородность и пористость структуры. Таким образом, в условиях СВС из шихты с никелем формируется однородная структура композита, в отличие от получаемой в условиях традиционной порошковой металлургии с длительным вакуумным спеканием (1450 °С, 90 мин) [25]. Такое отличие можно объяснить большими температурами процесса синтеза из элементов Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (2100 °C [31]), улучшающими смачиваемость Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и TiC никелем, а также значительно меньшей длительностью процесса СВС (не более 1 мин [30]), за которую никель не успевает мигрировать из внутренней части образца на поверхность. Пористость синтезированного образца Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> без добавки никеля в шихту составляет порядка 40 % [32]. Как видно из рис. 2-4, пористость снижается при повышении содержания никеля за счет увеличения количества жидкой фазы в процессе СВС, и при 50 % Ni образец становится практически беспористым, что также отличает условия СВС от условий длительного вакуумного спекания. Таким образом, применение процесса СВС с введением никеля в исходную шихту для синтеза Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> позволяет получать однородные образцы композиционного материала, состав и структура которого зависят от количества добавленного никеля. При малом его содержании композит получается высокопористым со значительным количеством МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$ . При увеличении доли никеля пористость и количество  $Ti_3SiC_2$  уменьшаются, а при 50 % Ni композит становится практически беспористым, но в нем отсутствует MAX-фаза  $Ti_3SiC_2$ .

Во втором варианте экспериментов никель не вводился в состав шихты СВС, а находился в виде прессованного порошкового брикета между двух прессованных брикетов шихты СВС (см. рис. 1). Во время синтеза МАХ-фазы он должен был подогреваться теплом химической реакции ее образования и плавиться с дальнейшей пропиткой расплавом никеля пористых каркасов синтезированной МАХ-фазы в прилегающих брикетах и образованием композиционного материала Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Ni. Согласно проведенным ранее исследованиям, пористость синтезируемого методом СВС каркаса МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> составляет 42 % [32]. Для полного заполнения этого каркаса в виде диска диаметром 23 мм требуется 14,3 г никеля. Однако такое количество никеля не может быть расплавлено тепловыделением СВС одного шихтового брикета массой 10 г. Поэтому опытным путем было опреде-



**Рис. 5.** Общий вид слоистого образца композита диаметром 23 мм, синтезированного из двух шихтовых брикетов по 10 г и брикета никеля 8 г между ними

лено количество никеля, которое может быть расплавлено между двумя брикетами шихты: 8 г (для диаметра 23 мм и массы шихтовых брикетов по 10 г) и 12 г (для диаметра 40 мм и массы шихтовых заготовок по 20 г). Эти количества соответствовали содержанию 29 и 23 % Ni в образцах композитов диаметром 23 и 40 мм. На рис. 5 представлена фотография синтезированного слоистого образца композита диаметром 23 мм.

Из рис. 5 видно, что в целом структура полученного композиционного материала крайне неоднородна. В результате горения на месте верхнего и нижнего шихтовых брикетов образовались высокопористые слоистые каркасы  $Ti_3SiC_2$ . Никель расплавился и пропитал в основном центральную часть нижнего каркаса  $Ti_3SiC_2$  на небольшую глубину ~2 мм при общей толщине нижнего каркаса ~5 мм. Более детальное исследование микроструктуры показало, что пластины МАХ-фазы наблюдаются там, где нет никеля. Это подтверждается результатами РФА срединной части образца (см. рис. 6).

На рис. 6 показаны фазы никелида титана  $Ni_{0,906}Ti_{0,094}$  (раствор около 9 % Ti в Ni) и NiTi<sub>2</sub>, а также карбида титана TiC. Аналогичные результаты были получены на образцах диаметром 40 мм. Таким образом, когда расплав никеля образуется рядом с областью синтеза пористой MAX-фазы карбосилицида титана и начинает пропитывать ее, он приводит к появлению твердого раствора титана в никеле и интерметаллической фазы NiTi<sub>2</sub>, что препятствует формированию MAX-фазы или разрушает ее в области пропитки. Разрушение MAX-фазы может происходить за счет деинтерколяции кремния из MAX-фазы и растворения Si в никеле, подобно тому как разрушается MAX-фаза



Рис. 6. Спектр РФА срединной части образца, представленного на рис. 5

 $Ti_3SiC_2$  расплавом меди [33]. В результате применения процесса CBC по второму варианту образуется слоистый композиционный материал, состоящий из верхнего и нижнего пористых каркасов MAX-фазы  $Ti_3SiC_2$  и композиционной прослойки из карбида титана и никелидов титана между ними. Такая прослойка возникает после расплавления никеля, обладает плохой жидкотекучестью, что затрудняет ее инфильтрацию в пористые каркасы.

В третьем варианте экспериментов между брикетом никеля и шихтовыми брикетами вводились барьерные слои из писчей бумаги. Результаты предыдущих вариантов показали, что если никель присутствует в исходной шихте или его расплав пропитывает каркас МАХ-фазы в процессе его формирования, то это препятствует образованию МАХ-фазы и получению однородного каркасного композиционного материала Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Ni. Наличие барьерного слоя должно предотвращать проникание расплава никеля в каркас МАХ-фазы на стадии ее синтеза, но обеспечить последующую пропитку каркаса расплавом через определенное время после образования МАХ-фазы под действием приложенного внешнего избыточного давления. Соответствующие эксперименты без приложения внешнего избыточного давления показали, что при сгорании шихтовых брикетов брикет никеля расплавляется, но не проникает через барьерные слои и не пропитывает каркасы МАХ-фазы, синтезируемые из шихтовых брикетов.

На рис. 7 показана структура нижнего каркаса образца композита диаметром 40 мм, синтезированного при наличии барьерных слоев, с приложением давления вертикальной силой 200 Н через металлическую шайбу на сборку брикетов (см. рис. 1) через 15 с после окончания горения. Произошла полная инфильтрация расплава, весь объем образовавшегося расплава никеля поглотился пористыми каркасами МАХ-фазы, частично заполняя прилегающие объемы порового пространства (рис. 7, б), а более отдаленные части каркасов остались незаполненными (рис. 7, а). Представленные на рис. 8 результаты РФА средней части образца, пропитанной никелем через 15 с после формирования МАХ-фазы, показали, что полученный материал состоит из карбида титана и никелида титана Ni<sub>0.906</sub>Ti<sub>0.094</sub> (раствора Ti в Ni).

Этот вывод подтверждается и рис. 7, из которого видно, что характерные для МАХ-фазы пла-

стины отсутствуют в той части, где была пропитка никелем (рис. 7,  $\delta$ ), и присутствуют там, где никеля нет (рис. 7, а). В этом отношении нет заметной разницы для образцов диаметром 23 и 40 мм. Таким образом, задержка в пропитке пористых каркасов МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> расплавом с помощью барьерных слоев не приводит к сохранению МАХ-фазы в зоне пропитки. Практически так же, как во втором варианте экспериментов, пропитка происходит с разрушением образовавшейся МАХ-фазы и не позволяет получить каркасный композит Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Ni в зоне пропитки. Приложение внешнего избыточного давления увеличивает глубину пропитки каркаса Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> никелем. Однако и второй, и третий варианты применения СВС с расположением брикета никеля между шихтовыми брикетами приводят к синтезу неоднородных пористых каркасных композитов с частичным заполнением пор, так как эти варианты не позволяют расплавить количество никеля, достаточное для полного заполнения пор (полной пропитки) каркасов МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и получения однородного керамико-металлического композита, причем МАХ-фазы в композите уже не будет, так как она или не образуется, или разлагается при пропитке.

Для увеличения жидкотекучести металлической жидкой фазы и ее смачивания керамического каркаса в условиях СВС по второму варианту было использовано легирование кремнием, для чего в порошковый брикет никеля добавляли 20 % Si от массы Ni. Избыток кремния способствует образованию MAX-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> [22, 27]. Введение кремния в никель дает сплавы, температура плавления которых заметно ниже температуры плавления чистого никеля, составляющей 1455 °С [34]. Это позволило получить расплав с большей жидкотекучестью и пропитать МАХ-фазу на большую глубину. Кремний вступал в химическое взаимодействие с никелем, связывая его [35]. Это затрудняло реагирование между Ni и Ti, а большее количество Ті расходовалось на синтез Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, увеличивая его количество. В проведенных экспериментах между двумя шихтовыми брикетами диаметром 40 мм и массой 20 г устанавливали брикет из смеси 10 г Ni и 2 г Si. После инициирования горения были получены образцы композита, в которых образовавшийся расплав полностью инфильтровался в пористые каркасы синтезированного карбосилицида титана, пропитав нижний каркас на всю глубину 9 мм. Микроструктура поверхности и скола полученных образцов представлена на рис. 9.



**Рис. 7.** Структура нижнего каркаса Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> *a* – непропитанная никелем нижняя часть каркаса; *б* – пропитанная никелем верхняя часть каркаса



**Рис. 8.** Рентгеновская дифрактограмма пропитанной никелем срединной части образца композита, представленной на рис. 7, *б* 

Как видно из рис. 9, внутри и на поверхности пропитанного сплавом Ni(Si) каркаса имеются пластины  $Ti_3SiC_2$ . Это подтвердил рентгенофазовый анализ — продукты синтеза состояли из фаз  $Ti_3SiC_2$ , TiC, TiSi<sub>2</sub> и Ni (рис. 10).

Полученные результаты подтвердили предположение о роли кремния в никелевом расплаве на синтез композита  $Ti_3SiC_2$ —Ni. Таким образом, добавка кремния в никелевый брикет, расположенный между двумя брикетами CBC-шихты, позволила получить керамико-металлический композиционный материал, состоящий из пористого каркаса керамических фаз TiC, TiSi<sub>2</sub> и Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, частично заполненного металлическим никелем при инфильтрации расплава Ni(Si).

Во втором и третьем вариантах синтеза композита  $Ti_3SiC_2$ —Ni для полного расплавления никеля со-

держание его в брикете составляло 8 г для диаметра 23 мм и 12 г — для 40 мм. Этим объясняется частичное заполнение каркаса Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> расплавом никеля, поскольку для полного заполнения при пористости 42 % требуется, соответственно, 28,5 и 57 г никеля, что составляло бы 59 % Ni в полученном композите. Трудность расплавления данного количества никеля обусловлена сравнительно небольшой температурой горения (2100 °C) и теплопотерями за время прогрева и расплавления Ni-брикета. В известной технологии получения функционально-градиентного композита TiC-Ni методом CBC-компактирования [17] температура горения смеси Ti + C составляла 2937 °C, что превышало температуру плавления никеля на 1482 °С. Поэтому удалось расплавить весь никель для полного заполнение пор синтезированного каркаса TiC.



**Рис. 9.** Микроструктура поверхности (*a*) и скола (*б*) нижнего каркаса Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, пропитанного никелем с добавлением кремния



**Рис. 10.** Рентгеновская дифрактограмма нижнего каркаса Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, пропитанного никелем с добавлением кремния

В первом варианте синтеза композита Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>— Ni удалось расплавить до 50 % Ni, что оказалось достаточным для получения беспористого композита. Это объясняется значительно меньшими теплопотерями при быстром нагреве и расплавлении частиц порошка никеля внутри горячих продуктов CBC по сравнению с отдельным прилегающим брикетом никеля, а также дополнительным тепловыделением от образования интерметаллических соединений никеля с титаном в этом варианте.

### Заключение

Исследование возможности применения процесса CBC для одностадийного получения металлокерамического композита  $Ti_3SiC_2$ —Ni на основе MAX-фазы  $Ti_3SiC_2$  из элементных порошков привело к следующим результатам. Введение от 0 до 50 мас.% Ni непосредственно в исходную шихту 3Ti + 1,25Si + 2С позволило получить однородный композиционный материал, пористость которого уменьшается с ростом содержания Ni, а при 50 % Ni композит становится практически беспористым. Это важное преимущество метода СВС перед традиционной порошковой металлургией с длительным вакуумным спеканием смеси Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-7об.%TiC-(0÷40мас.%)Ni, в результате которого получаются крайне неоднородные образцы композита с экссудацией металла на поверхности образцов и рыхлой сердцевиной из слабо спеченных порошков Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и TiC. Высокую однородность СВС-композита можно объяснить намного большей температурой процесса СВС, улучшающей смачиваемость керамической фазы расплавом, и существенно меньшей длительностью процесса СВС, за которую никель не успевает мигрировать из внутренней части образца на его поверхность. Однако присутствие никеля препятствует образованию МАХ-фазы по причине образования TiNi. В случае малого количества никеля в TiNi связывается только часть титана, а остальная часть идет на образование МАХ-фазы и карбида титана TiC. Увеличение содержания Ni (50 %) приводит к полному исчезновению МАХ-фазы.

В других вариантах применения СВС для получения композита Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Ni, когда никель размещался в виде брикета между двух СВС-брикетов, удалось расплавить небольшое количество никеля (23-29 % от массы образцов синтезируемых композитов), которого не хватило для полного заполнения пор слоистых каркасов МАХ-фазы Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Чистый никель обладает низкой жидкотекучестью, плохо смачивает каркас МАХ-фазы, инфильтруется на небольшую глубину, разрушая МАХ-фазу в местах пропитки. В результате образуется неоднородный слоистый композиционный материал, состоящий из верхнего и нижнего пористых каркасов и прослойки из карбида титана и никелидов титана. Легирование никеля 20 % кремния уменьшило температуру плавления расплава, повысило его жидкотекучесть и смачиваемость. В результате расплав инфильтруется полностью, увеличивается глубина пропитки, уменьшается степень деградации МАХ-фазы. В этом случае получается более однородный композиционный материал на основе TiC, TiSi<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, частично заполненный никель-кремниевым сплавом.

Для повышения однородности структуры, снижения пористости, увеличения количества MAX-фазы  $Ti_3SiC_2$ , улучшения свойств композита  $Ti_3SiC_2$ —Ni целесообразно использовать легирование никеля другими элементами, а также применять такие возможности технологии CBC, как предварительный подогрев, повышенное давление газовой среды, силовое компактирование, синтез в центрифуге. Таким образом, технология CBC может стать основой нового направления получения никель-керамического материала с повышенной жаропрочностью при малой массе изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-08-00867).

## Литература/References

 Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. Авиац. материалы и технологии. 2012. No. S. C. 7—17.

Kablov E.N. Strategic directions of development of mate-

rials and technologies of their processing for the period up to 2030. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2012. No. S. P. 7–17 (In Russ.).

 Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи. Авиационные материалы. Избр. труды 1932—2002. Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: МИСИС, ВИАМ, 2002. С. 23—47.

*Kablov E.N.* Aviation materials science in the XXI century. Perspectives and challenges In: *Aviatsionnye materialy. Izbrannye trudy 1932–2002.* Ed. E.N. Kablov. Moscow: MISIS, VIAM, 2002. P. 23–47 (In Russ.).

 Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий. Авиац. материалы и технологии. 2012. No. S. C. 19—36.

*Ospennikova O.G.* Strategy of development of high-temperature alloys and special purpose steels, protective and heat-protective coatings. *Aviatsionnye materialy i tekh-nologii.* 2012. No. S. P. 19–36 (In Russ.).

 Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). М.: Наука и технология, 2013.

Logunov A.V., Shmotin Yu.N. Modern high-temperature nickel alloys for disks of gas turbines (materials and technology). Moscow: Nauka i tekhnologiya, 2013 (In Russ.).

- Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. & Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2016. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
- 6. *Yukhvid V.I.* SHS-metallurgy: fundamental and applied research. *Adv. Mater. Technol.* 2016. No. 4. P. 23–34.
- Yukhvid V.I., Alymov M.I., Sanin V.N., Andreev D.E. SHS-metallurgy of Ni–Al–based alloy. *Key Eng. Mater.* 2016. Vol. 684. P. 353–358.
- Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Yukhvid V.I., Levashov E.A., Sentyurina Zh.A., Logacheva A.I., Timofeev A.N. NiAl-based electrodes by combined use of centrifugal SHS and induction remelting. Int. J. SHS. 2016. Vol. 25. No. 3. P. 186–199.
- Зайцев А.А., Сентюрина Ж.А., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Санин В.Н., Юхвид В.И., Андреев Д.Е., Михайлов М.А., Капланский Ю.Ю. Получение литых электродов из наномодифицированного высокобористого сплава на основе алюминида никеля для изготовления сферических гранул методом центробежного распыления. Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 4. С. 15—24.

Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Sanin V.N., Yukhvid V.I., Andreev D.E., Mikhailov M.A., Kaplansky Yu.Yu. Fabrication of cast electrodes from nanomodified nickel aluminide-based high-boron alloy to fabricate spherical powders using the plasma rotating electrode process. *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 5. P. 505–515 (In Russ.).

- 10. Clarke D.R. Interpenetrating phase composites. J. Am. Ceram. Soc. 1992. Vol. 75. No. 4. P. 739-758.
- Peng H.X., Fan Z., Evans J.R.G. Bi-continuous metal matrix composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 303. P. 37–45.
- Liu J., Binner J., Higginson R. Dry sliding wear behavior of co-continuous ceramic foam/aluminum alloy interpenetrating composites produced by pressureless infiltration. *Wear.* 2012. Vol. 276–277. P. 94–104.
- Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. Аmosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Powder

technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007 (In Russ.).

- He B.-L., Zhu Y.-F. Microstructure and properties of TiC/Ni<sub>3</sub>Al composites prepared by pressureless melt infiltration with porous TiC/Ni<sub>3</sub>Al preforms. *Mater. Manuf. Processes*. 2011. Vol. 26. P. 586–591.
- Naplocha K., Granat K. Manufacturing of porous Al—Cr preforms for composite reinforcing using microwave activated combustion synthesis. *Arch. Metall. Mater.* 2014. Vol. 59. No. 3. P. 1125–1127.
- Боровинская И.П., Вишнякова Г.А., Маслов В.М., Мержанов А.Г. О возможности получения композиционных материалов в режиме горения. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А.Г. Мержанова. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 141—149.

Borovinskaya I.P., Vishnyakova G.A., Maslov V.M., Merzhanov A.G. On the possibility of producing composite materials in combustion mode. In: *Protsessy goreniya v khimicheskoi tekhnologii i metallurgii*. Ed. A.G. Merzhanov. Chernogolovka: OIKhF AN SSSR, 1975. P. 141–149 (In Russ.).

- 17. Pityulin A.N., Bogatov Yu.V., Rogachev A.S. Gradient hard alloys. Int. J. SHS. 1992. Vol. 1. No. 1. P. 111–118.
- Barsoum M.W. MAX phases. Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- Hendaoui A., Andasmas M., Amara A., Benaldjia A., Langlois P., Vrel D. SHS of high-purity MAX compounds in the Ti-Al-C system. Int. J. SHS. 2008. Vol. 17. No. 2. P. 129–135.
- 20. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Ермошкин А.А., Давыдов Д.М. Влияние газифицирующих

добавок на фазовый состав продуктов горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе МАХ-фаз в системе Ti—C—Al. *Изв. Самар.* науч. центра РАН. 2014. Т. 16. No. 6. С. 50—55.

*Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Ermoshkin A.A., Davydov D.M.* Influence of gasifying additives on the phase composition of combustion products at self-propagating high-temperature synthesis of MAX phases in the Ti–C–Al system. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN.* 2014. Vol. 16. No. 6. P. 50–55 (In Russ.).

- Pampuch R., Lis J., Stobierski L., Tymkiewicz M. Solid combustion synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J. Eur. Ceram. Soc. 1989. Vol. 5. P. 283–287.
- Meng F., Liang B., Wang M. Investigation of formation mechanism of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by self-propagating high-temperature synthesis. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 152–161.
- Amosov A.P., Latukhin E.I., Davydov D.M. The influence of gas atmosphere composition on formation of surface films in self-propagating high-temperature synthesis of porous Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Mod. Appl. Sci. 2015. Vol. 9. No. 3. P. 17–24.
- Фирстов С.А., Печковский Э.П., Горбань В.Ф. Прочность и пластичность спеченных материалов на основе титанового наноламината Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Успехи физ. материаловедения. 2006. Т. 7. С. 243—281.

*Firstov S.A., Pechkovsky E.P., Gorban V.F.* Strength and ductility of sintered materials based on titanium  $Ti_3SiC_2$  nanolaminate. *Uspekhi fizicheskogo materialovedeniya.* 2006. Vol. 7. P. 243–281 (In Russ.).

- Li H., Peng L.M., Gong M., He L.H., Zhao J.H., Zhang Y.F. Processing and microstructure of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> / M (M = Ni or Co) composites. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. No. 21. P. 2647–2649.
- Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.

*Kiparisov S.S., Levinsky Yu.V., Petrov A.P.* Karbid titana: poluchenie, cvoistva, primenenie [Titanium carbide: production, properties, application]. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).

- Davydov D.M., Amosov A.P., Latukhin E.I. Synthesis of MAX-Phase of titanium silicon carbide (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) as a promising electric contact material by SHS pressing method. Appl. Mech. Mater. 2015. Vol. 792. P. 596-601.
- Riley D.P., Kisi H.E., Hansen T.C., Hewat A.W. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. I. Ultrahigh-speed neutron diffraction study of the reaction mechanism. J. Am. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85. No. 10. P. 2417–2424.

- Gochepin B., Dubois S., Gauthier V., Vrel D. Formation mechanisms of combustion synthesized Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> using TR-XRD analysis and IR-thermography. In: VIII Int. Symp. on SHS (21-24 June 2005, Cagliari, Italy): Book of abstracts. P. 26-28.
- Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytschev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti–Si–C system: A crystallochemical study. *Int. J. SHS*. 2014. Vol. 23. No. 4. P. 216–20.
- Радишевский В.Л., Лепакова О.К., Афанасьев Н.И. Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>AlC. Вестн. Томского гос. ун-та. Химия. 2015. No. 1. C. 33—38.

*Radischevsky V.L., Lepakova O.K., Afanas'ev N.I.* Synthesis, structure and properties of MAX phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>and Nb<sub>2</sub>AlC. In: *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Khimiya.* 2015. No. 1. P. 33–38 (In Russ.).

32. Логинов А.С., Латухин Е.И. Исследование макроструктуры пористого карбосилицида титана. Сб. ст. VIII междунар. науч.-практ. конф. «Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового времени». Ч. 3 (Екатеринбург, 3—4 апр. 2015 г.). С. 76—77.

Loginov A.S., Latukhin E.I. Study of macrostructure of porous titanium silicon carbide. In: Collection of arti-

cles VIII Intern. scientific and practical conf. «Domestic science in the epoch of changes: postulates of the past and new age theory». Pt. 3 (Ekaterinburg, 3–4 Apr. 2015). P. 76–77 (In Russ.).

33. Оглезнева С.А., Каченюк М.Н., Оглезнев Н.Д. Исследование формирования структуры и свойств материалов в системе «медь—карбосилицид титана». Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. С. 60—67.

*Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Ogleznev N.D.* Investigation into the structure formation and properties of materials in the copper—titanium disilicide system. *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 6. P. 649—655.

Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Кн. 1. Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001.
State diagrams of double metallic systems. Vol. 3. Book 1. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 2001 (In

Russ.).

35. Лаптев А.А., Беломытцев М.Ю., Лаптев А.И. Механические свойства никелькремниевых сплавов. Изв. вузов. Чер. металлургия. 2014. No. 5. C. 47—50. Laptev A.A., Belomyttsev M.Yu., Laptev A.I. Mechanical properties of nickel silicon alloys. Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya. 2014. No. 5. P. 47—50 (In Russ.). К 100-летию со дня рождения Г.В. Самсонова

**УДК** 669.2 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-62-72

# Высокопрочные композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные микро- и наноструктурами (миниобзор)

© 2018 г. А.С. Конопацкий, Х.У. Юсупов, S. Corthay, А.Т. Матвеев, А.М. Ковальский, Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 10.08.18 г., подписана в печать 13.08.18 г.

Настоящий миниобзор посвящен анализу последних достижений в области разработки композиционных материалов (КМ) на основе алюминия, упрочненных микро- и наноструктурами. Рассматриваются методы получения КМ, различные упрочняющие добавки (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, SiC, CuO, B<sub>4</sub>C, Li<sub>3</sub>N, C, BN) и их морфологические типы (нанотрубки, нанопластины, микро- и наночастицы), а также структура и свойства КМ. Показана важность методов теоретического моделирования при изучении прочности границ раздела в КМ.

Ключевые слова: композиционные материалы, наноструктуры, алюминий, прочность.

Конопацкий А.С. – канд. техн. наук, науч. сотр. научно-исследовательской лаборатории «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: ankonopatsky@gmail.com.

Юсупов Х.У. – инженер той же лаборатории. E-mail: khabibyusupov2014@gmail.com.

Corthay S. – лаборант той же лаборатории, аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС». E-mail: shakticorthay@protonmail.com.

Матвеев А.Т. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории НИТУ «МИСиС». E-mail: matveev59@gmail.com.

Ковальский А.М. – канд. геол.-минер. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории НИТУ «МИСиС». E-mail: andreykovalskii@gmail.com.

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, зав. науч.-исслед. лабораторией «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС», проф. кафедры ПМиФП, гл. науч. сотр. Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

**Для цитирования:** *Конопацкий А.С., Юсупов Х.У., Corthay S., Матвеев А.Т., Штанский Д.В.* Высокопрочные композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные микро- и наноструктурами (миниобзор). *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2018. No. 4. C. 62–72. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-62-72.

#### Konopatsky A.S., Yusupov Kh.U., Corthay S., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Shtansky D.V. High-strength composite materials based on aluminum reinforced by micro and nanostructures (mini review)

This mini review focuses on the analysis of the latest advances in the development of composite materials (CM) based on aluminum reinforced by micro and nanostructures. CM fabrication methods, different reinforcing additives (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, SiC, CuO, B4C, Li<sub>3</sub>N, C, BN) and their morphological types (nanotubes, nanoplates, micro and nanoparticles), and the structure and properties of CM are considered. The paper demonstrates the importance of theoretical modeling methods in studying the strength of interfaces in CM.

Keywords: composite materials, nanostructures, aluminum, strength.

Konopatsky A.S. – Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: ankonopatsky@gmail.com.

Yusupov Kh.U. – engineer of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS». E-mail: khabibyusupov2014@gmail.com.

**Corthay S.** – postgraduate student of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), engineer of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS». E-mail: shakticorthay@protonmail.com.

Matveev A.T. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior research scientist of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS». E-mail: matveev59@gmail.com.

Kovalskii A.M. – Cand. Sci. (Geol.-Miner.), senior research scientist of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS». E-mail: and reykovalskii@gmail.com.

**Shtansky D.V.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), head of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS», principal scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN, prof. of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

**Citation:** *Konopatsky A.S., Yusupov Kh.U., Corthay S., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Shtansky D.V.* High-strength composite materials based on aluminum reinforced by micro and nanostructures (mini review). *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2018. No. 4. P. 62–72 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-62-72.

## Введение

Алюминий, благодаря уникальной комбинации химических и механических свойств (низкая плотность, высокие пластичность и коррозионная стойкость), является одним из самых перспективных материалов, используемых в качестве основы металломатричных композиционных материалов (КМ) для авиационной, аэрокосмической и автомобильной промышленности. Разработки КМ на основе алюминия (Al-KM) направлены в первую очередь на повышение прочностных характеристик, особенно при повышенной температуре. Появление и внедрение новых видов наноматериалов (нанотрубки, наночастицы, нанопластины и др.) приближают ученых к получению КМ «мечты», т.е. легких, как алюминий, и прочных, как сталь. За последние годы был выполнен большой объем исследований, направленных на разработку методов получения Al-KM [1—18], выбор упрочняющих добавок [7, 8, 17, 19-24], изучение особенностей формирования микроструктуры [4, 16, 17, 25-27] и ее влияния на механическое поведение материала под нагрузкой [7, 12, 17, 28-31]. Настоящий миниобзор посвящен анализу последних достижений в области разработки Al-KM, упрочненных микрои наноструктурами.

## Методы получения КМ на основе АІ

Искровое плазменное спекание (ИПС) — один из наиболее перспективных методов получения Al-KM (рис. 1, *a*). Основной особенностью и главным преимуществом данного метода является формирование искрового разряда в процессе спекания порошка, что приводит к более высоким скоростям нагрева, меньшему времени спекания и в конечном счете обеспечивает формирование относительно плотной и однородной структуры KM [7, 9, 11, 16, 17].

Результаты пикнометрических исследований показывают, что плотность Al-KM, упрочненного нанотрубками из BN (BNHT), достигает 97,8 % от теоретической, в то время как плотность чистого Al, полученного тем же методом, составляет 99,4 % от теоретической [12]. Снижение относительной плотности связывают с возможной агломерацией BNHT и образованием пустот. Изучение влияния температуры спекания на относительную плотность Al-KM, упрочненных дисперсными микрочастицами (SiC, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN), позволило установить, что температура синтеза оказывает наибольшее влияние на относительную плотность KM с высоким содержанием упрочняющих частиц [7]. Например, при изменении температуры спекания от 450 до 550 °C относительная плотность KM с 10 об.% SiC возрастала на 4 %.

При подготовке порошковой смеси для последующего ИПС часто используется ее предварительная обработка в шаровой планетарной мельнице. Механическое перемешивание позволяет активировать исходные реагенты, существенно повышая вероятность протекания химических реакций с образованием промежуточных фаз [14, 15]. Например, при механическом перемешивании порошка Al с микрочастицами [25] и наночастицами BN (BNHЧ) [17] возможно формирование фазы AlB<sub>2</sub>, вносящей вклад в упрочнение материала. Образование AlN наблюдали при высокоэнергетическом перемешивании порошков Al и Li<sub>3</sub>N [25]. Предварительное механическое перемешивание может способствовать повышению однородности распределения упрочняющих фаз в объеме КМ за счет размола упрочняющих добавок и уменьшения их размера от нескольких мкм до десятков нм, как это было показано на примере системы Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8].

Метод горячей экструзии применялся к предварительно спеченному в атмосфере аргона Al-KM, упрочненному углеродными нанотрубками (CHT) [4]. Использование нанодобавок в форме нанотрубок позволило добиться более прочной связи между упрочняющей фазой и алюминиевой матрицей за счет увеличения удельной площади их контакта без образования промежуточных фаз. Методами горячей экструзии и последующей холодной прокатки были получены ультрамелкозернистые Al-KM, упрочненные наночастицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с пределом прочности в 20 раз выше, чем у чистого алюминия [3]. Технологически простой метод получения наноструктурного KM Al/SiC путем холодной прокатки с высокой степенью деформации и большим числом проходов предложен в работе [2]. Заготовку, состоящую из нескольких алюминиевых пластин с упрочняющими микрочастицами SiC между ними, подвергали холодной прокатке, обеспечивающей сжатие на 66 % от исходной толщины образца. Далее образец разрезали на несколько слоев, укладывали их в форме «сэндвича» и повторяли операцию прокатки. В результате 8 последовательных проходов удалось получить достаточно однородное распределение частиц SiC в алюминиевой матрице.

Композиционные материалы на основе Аl, упрочненные СНТ, были получены методом горячей прокатки [1]. Порошковую смесь Al-CHT нагревали до 480 °C со скоростью 15 °C/мин, а затем подвергли обработке давлением (27 проходов) с обжатием 12 % в каждом проходе. Это позволило в 15 раз повысить прочностные характеристики КМ по сравнению с чистым Al. Преимущество метода горячей прокатки состоит в том, что он позволяет достичь более равномерного распределения упрочняющей фазы в металлической матрице без образования дефектов (пор). Более однородное распределение упрочняющей добавки (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), достигаемое методом горячей прокатки, способствует улучшению прочностных характеристик КМ [4]. Это объясняется тем, что граница раздела «матрица — упрочняющая фаза» часто является источником возникновения микротрещин. Более равномерное распределении границ раздела препятствует объединению микротрещин в макротрещину и приводит к повышению прочностных характеристик материала.

Еще одним перспективным методом получения КМ является кручение под высоким давлением (см. рис. 1,  $\delta$ ). Полученный данным методом Al-KM, упрочненный BNHT, показал высокую прочность (до ~375 МПа). Предел прочности удалось дополнительно повысить до 420 МПа, последовательно применяя метод кручения под высоким давлением и последующую термообработку, которая, однако, повлекла за собой снижение твердости с ~135 до ~110 HV [13].

Методом горячего прессования получали наноструктурные Al-KM, легированные медью и упрочненные микрочастицами нитрида бора (BNMЧ) [8]. Максимальная величина относительной плотности (99,6 %) была достигнута за счет частичного плавления алюминия в ходе прессования при температуре на 100 °С выше температуры солидуса. Количество образовавшейся жидкой фазы было достаточным для заполнения пустот и несплошностей посредством капиллярного эффекта, что привело к росту относительной плотности. Предел прочности данного KM сильно зависел от размера частиц исходного Al-порошка. Так, при увеличении размера частиц с 2 до 35 мкм прочность снижалась с 763 до 525 МПа.

Зависимость относительной плотности от температуры прессования изучали на примере наноструктурного Al-KM, упрочненного наночастицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]. Формирование наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществлялось в ходе механического перемешивания порошков Al и ZnO (со средним размером частиц 250 нм). Повышение температуры прессования с 400 до 500 °С привело к росту относительной плотности с 95 до 99,6 %. Величина твердости при этом возросла с 150 до 185 HV. Важно отметить, что с ростом температуры средний размер зерна (40 нм) не изменился.

Для повышения однородности распределения нанодобавок в объеме КМ иногда используют достаточно сложные технологические цепочки. Например, схема подготовки порошковой смеси Al/CHT состояла из нескольких технологических операций: 1) размол сферических частиц Al с целью получения хлопьевидных частиц и, тем самым, увеличения их удельной поверхности; 2) ультра-





*а* — искровое плазменное спекание; *б* — кручение под высоким давлением; *в* — спиннингование из расплава [27] Рисунок *в* [27] перепечатан с разрешения издательства «Elsevier»

звуковое диспергирование размолотых частиц Al и CHT в жидкой среде; 3) фильтрация и просушка [18]. Подобная схема позволила повысить степень однородности распределения упрочняющей фазы в объеме материала после горячего прессования и обеспечить сохранность достаточно длинных CHT (средняя длина CHT в KM составляла 0,9 мкм при исходной длине 0,5—2,0 мкм). КМ обладали не только достаточно высокими прочностными характеристиками (предел прочности 420 МПа), но и хорошей пластичностью (величина относительного удлинения составила 4,5 %).

Al-KM, упрочненные BNHT, были получены методом спиннингования из расплава (см. рис. 1, *в*) [27]. В качестве образцов сравнения в тех же условиях были получены аморфные ленты из чистого алюминия и алюминия, упрочненного BNMЧ. Проведенные механические испытания на растяжение выявили троекратный рост предела прочности KM Al/BNHT (до 150 MПа) по сравнению с чистым Al. В то же время KM Al/BNMЧ показал лишь незначительный рост прочностных характеристик.

В таблице приведены механические характеристики Al-KM, полученных различными методами. Можно отметить, что имеется лишь небольшое количество данных по механическому поведению Al-KM при повышенных температурах. При этом прочностные характеристики KM при комнатной и повышенной температурах могут существенно отличаться. Например, предел прочности KM Al—AlN при комнатной температуре [32] был выше, чем у KM Al—BNMЧ [25] (соответственно 518 и 380 MПа), однако у KM Al—AlN этот показатель снижался до 125 МПа при t = 400 °C против 170 МПа при t = 500 °C у Al—BNMЧ.

Анализ литературных данных позволяет заключить, что Al-KM с высокой относительной плотностью могут быть получены различными методами, однако методы горячей экструзии [4, 33, 34] и горячей прокатки [1, 3] позволяют дополни-

VM	Метод получения	σ <sub>в</sub> , МПа (растяжение)	$σ_{\rm B}^{\rm T}$ , MΠa	σ <sub>0,2</sub> , МПа	ε, %	Твердость		ρ <sub>отн</sub> ,	Истонник
K.WI						HB	HV	%	ИСТОЧНИК
Al7075–наноAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГП	443	-	_	2,1	204		98,9	[39]
AA 6061—нано(SiC + $B_4C$ )	УК	240	-	-	3,0	100		_	[40]
Al-микроTiB <sub>2</sub>	ИПС, ГЭ	543	-	483	1,4		206	96,0	[34]
7075Al-наноRGO	ВС, ГЭ	505	_	385	8,0		150	99,4	[33]
Al—наноAlN	ArC, ГЭ	518	125 (400 °C)	460	9,5		124	_	[32]
Al–CHT	ГП	625	-	610	2,0		_	99,0	[1]
Al-микроBN	ИПС	380	170 (500 °C)	_	_		135	_	[25]
Al-микроLi <sub>3</sub> N	ИПС	297	27 (500 °C)	_	_		133	_	[25]
Al—наноВ	ИПС	270	80 (500 °C )	_	_		57	_	[25]
Al-BNHT (функц. NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> )	BC	419 (сжатие)	-	_	_		180	95,0	[29]
Al-наноCuO	PM	94	_	47	_		_	-	[24]
Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГЭ, ГД, ХД	373	_	282			106	99,7	[3]
Al–CHT	ArC, ГЭ	420	-	_	5,3		130	98,0	[4]
Al–CHT	ГП	421	-	_	4,0		_	_	[18]
Al-BNHT	ИПС	216 (сжатие)		88	_		66	97,8	[12]
Al—BNHЧ	ИПС	385	142 (500 °C)	_	_		135	97,0	[16]
Al-BNMY	ИПС	386	170 (500 °C)	_	_		135	_	[16]
Al-микроAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГП, ГП	196	_	-	4,7	61		-	[6]
Al-BNHT	КВД, ТО	420	_	_	5,5		140	_	[13]

Прочностные характеристики AI-КМ с различными упрочняющими добавками

Примечание. ГП – горячее прессование, УК – ультразвуковая кавитация, ИПС – импульсное плазменное спекание, ВС – вакуумное спекание, ГЭ – горячая экструзия, ArC – спекание в атмосфере аргона, РМ – расплавный метод, ГД – горячая деформация, ХД – холодная деформация, ГП – горячая прокатка, КВД – кручение под высоким давлением, ТО – термическая обработка.

тельно уменьшить пористость материала. Наиболее высокие пластические свойства Al-KM (максимальная величина относительного удлинения) были достигнуты при использовании комбинации методов ИПС и горячей экструзии [4, 32, 33]. При этом стоит отметить, что данные материалы не обладали наиболее высокой относительной плотностью среди всех рассмотренных KM.

#### Упрочняющие микро- и нанодобавки

К настоящему времени в качестве упрочняющей фазы в Al-KM были опробованы следующие типы нанодобавок: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, SiC, CuO, B<sub>4</sub>C, Li<sub>3</sub>N, CHT, BNHЧ, BNHT и др. [15, 18, 22, 24, 29, 34-42].

Основной проблемой при разработке Al-KM, упрочненных углеродными нанотрубками, является образование фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, которая может приводить к охрупчиванию материала. Формирование этой фазы во многом зависит от дефектности поверхности упрочнителя, а также времени изотермической выдержки при спекании [35]. В случае возникновения наноразмерного слоя Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> между Al и CNTs, прочность границ раздела может возрастать [43]. Однако стоит отметить, что контроль толщины слоя Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> является достаточно сложной задачей. Образование фазы Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> наблюдалось во многих Al-KM, в которых упрочняющие добавки содержали углерод. Например, в составе КМ Al/SiC, помимо Al, Si, C, SiO<sub>2</sub>, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>SiC<sub>3</sub>,  $Al_{1,7}Si_{0,15}O_{2,85}$ , присутствовала фаза  $Al_4C_3$ , приводящая к охрупчиванию материала [21]. Кроме того, наличие Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> понижало коррозионную стойкость КМ, так как Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> легко взаимодействует с водой с образованием гидроксида алюминия согласно реакции

 $Al_4C_3$  (тв.) + 12H<sub>2</sub>O (ж.) = 3CH<sub>4</sub> (г.) + 4Al(OH)<sub>3</sub> (тв.).

При этом увеличение содержания кремния приводило к уменьшению объемной доли Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

Еще одним перспективным упрочнителем Al-KM является борид титана (TiB<sub>2</sub>). Один из основных недостатков KM Al—TiB<sub>2</sub> состоит в формировании охрупчивающей фазы Al<sub>3</sub>Ti. Чтобы избежать образования этой фазы, применяли двухстадийный синтез (ИПС + горячая экструзия) [34]. В результате был получен наноструктурный KM с пределом прочности 543 МПа.

Оригинальный подход к получению Al-KM был предложен в работе [32]. В качестве упрочняющей

фазы были использованы наночастицы AlN, формирующиеся *in situ* в ходе синтеза, образующие в матрице разветвленную пространственную сеть из цепочек двойникованных наночастиц. КМ имел высокие значения прочности как при комнатной температуре (518 МПа), так и при t = 400 °C (125 МПа).

Помимо однородных наночастиц, для создания КМ используют и более сложные нанодобавки, например, частицы типа ядро-оболочка. Методика получения наночастиц Al2O3-SiO2 описана в работе [20]. Сначала наночастицы алюминия подвергали окислению с целью формирования на поверхности оксидного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Затем полученные частицы обрабатывали стабилизирующим агентом — поливинилпирролидоном (ПВП), после чего методом золь-гель наносили покрытие SiO<sub>2</sub>. Гибридные частицы предназначены, в первую очередь, для полимерных КМ, однако метод их получения может применяться для функционализации поверхности частиц упрочняющей фазы с целью увеличения прочности границ раздела с Al-матрицей.

Известно, что однородность распределения упрочняющей фазы в значительной степени определяет прочностные характеристики КМ, однако морфология частиц упрочняющей фазы также имеет важное значение. Например, было показано, что при одинаковых объеме и массе частиц упрочняющей фазы (BNHT) максимальный вклад в упрочнение вносят те частицы, которые обладают большей площадью границы раздела с матрицей [13]. Это связано с тем, что рост прочностных характеристик материала основан на торможении движения дислокаций на дисперсных включениях [44]. Отметим, что введение сферических частиц h-BN также позволяет значительно повысить прочность Al-KM [16, 25].

В качестве упрочняющей фазы также рассматриваются различные металлические добавки. Например, сравнение упрочняющих эффектов от введения керамических микрочастиц  $Al_2O_3$  и металлических аморфных микрочастиц  $Al_{84}Ni_6V_5Zr_5$ , полученных путем измельчения аморфной ленты  $Al_{84}Ni_6V_5Zr_5$ , на примере чистого Al и сплава 2618A проведено в работе [23]. Оба типа добавок позволили повысить предел прочности Al до 140—150 МПа, однако введение керамических частиц, в отличие от аморфных металлических, привело к заметному ухудшению пластичности Al. Данный эффект объясняется высокой адгезией металлических частиц к Al-матрице и торможением трещин на границах раздела матрицы и металлических включений.

## Структура и свойства AI-КМ

На рис. 2 показаны примеры структуры KM Al—BN.

Образование промежуточных фаз в KM Al—BN вносит существенный вклад в увеличение прочностных характеристик материала. Изучение влияния микроразмерных частиц (BN, B, Li<sub>3</sub>N) на прочностные характеристики наноструктурных Al-KM, полученных методами механического активирования порошковых смесей и последующего ИПС, позволило установить оптимальные содер-



Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения структуры KM Al-BN

*а*, *б* – граница раздела BNHT–Al [13]; *в*, *г* – двухфазный Al/BNHЧ-каркас по границам зерен Al, образующийся при изотермической выдержке 5 мин (*в*) и 60 мин (*г*) в процессе ИПС [17]; *д*, *е* – вторичные фазы, формирующиеся при получении наноструктурного KM Al–BN [25]

Представленные рисунки перепечатаны с разрешения издательства «Elsevier»

жания упрочняющих добавок, обеспечивающие максимальный вклад в упрочнение (рис. 3, в). Наибольшее увеличение прочности как при комнатной, так и при повышенной (500 °C) температурах наблюдалось при введении в АІ-матрицу микрочастиц h-BN (рис. 3, г, д) [25]. Упрочняющий эффект достигался за счет формирования мелких включений AlN и AlB<sub>2</sub>. Важным условием протекания химического взаимодействия между BN и Al является их равномерное распределение в объеме материала в процессе высокоэнергетического механического перемешивания в планетарной мельнице и сопутствующего активирования шихты. Частицы AlB<sub>2</sub> выделялись внутри зерен алюминия, а их размер варьировался от 0,25 до 1 мкм. В то же время выделение фазы AlN было отмечено только по границам зерен (см. рис. 2, д, е). Наиболее высоких значений прочности — 386 МПа (при t = 20 °C) и 170 МПа (при t = 500 °C) — удалось достичь при введении в Аl-матрицу соответственно 4,5 и 7,0 мас.% ВNМЧ. Предел прочности КМ Al-BNHT, в котором наблюдали выделение частиц Al(B,N), составлял 420 МПа (см. рис. 3, а) [13]. Детальное изучение влияния технологических параметров процесса ИПС на микроструктуру и механические свойства КМ было выполнено в работе [17]. Показано, что при небольшом времени выдержки ВNHЧ были плохо связаны с Al-матрицей, что, в свою очередь, привело к низкому упрочняющему эффекту. При оптимальном времени выдержки достигалась хорошая адгезия BNHЧ с Al, что позволило повысить прочность с 90 до ~150 МПа (см. рис. 2, *в*, *г* и рис. 3, *б*).

На рис. 3 представлены диаграммы «деформация—напряжение», а также гистограммы, отражающие результаты измерения прочностных характеристик KM Al—BN, Al—B и Al—Li<sub>3</sub>N.

В работе [29] показано, что предварительная функционализация BNHT позволяет увеличить прочность границ раздела KM BNHT/Al. Функционализацию BNHT аминогруппами проводили посредством ультразвуковой обработки, а также путем последующей обработки в планетарной шаровой мельнице в присутствии NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>. У полученных KM отмечалось повышение микротвердости на 35 HV по сравнению с KM, упрочненными нефункционализированными BNHT. Это объясняется более равномерным распределением BNHT в матрице Al и образованием переходного слоя AlB<sub>2</sub>.

Изучение механических характеристик КМ на основе Al—4,5Mg (мас.%), упрочненного BNHЧ, было проведено в работе [31]. Рассматриваемые

композиты были получены методом пропитки в атмосфере азота без приложения давления. Предел прочности и условный предел текучести соответственно составили 390 и 233 МПа (КМ АІ-4,5Mg/BN (5 об.%)) и 416 и 268 МПа (Al-4,5Mg/BN (7,5 об.%)). Рост прочностных характеристик сопровождался снижением величины относительного удлинения с 12 % для Al-4,5Mg/BN (5 об.%) до 10 % для Al-4,5Mg/BN (7,5 об.%). Пропитке порошковой смеси расплавом алюминия способствовали сублимация (возгонка) магния и последующее его взаимодействие с азотом, что привело к формированию фазы Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> на поверхности частиц упрочнителя. Это повысило смачиваемость частиц BN и в значительной степени упростило их пропитку жидким алюминием.

Результаты исследования влияния упрочняющей фазы  $TiB_2$  на механические свойства наноструктурного композита Al—4,5 Cu (мас.%) приведены в работе [19]. КМ был получен путем механического перемешивания расплава под слоем солей  $K_2TiF_6$  и  $KBF_4$  с заданной скоростью (540 об/мин), что позволило обеспечить более полное протекание реакции  $AlB_2 + Al_3Ti \rightarrow TiB_2 + 4Al$  и избежать формирования побочной фазы  $Al_3Ti$ . В то же время частицы упрочняющей фазы  $TiB_2$  оказались равномерно распределены в Al-матрице. Предел прочности полученных композитов увеличился с 166 МПа до 212, 223, 251 и 243 МПа при скоростях перемешивания соответственно 0, 180, 360 и 540 об/мин.

Как отмечалось выше, однородность распределения частиц упрочнителя в объеме матрицы во многом определяет механические свойства КМ. Например, предел прочности КМ Аl-7B (80 МПа) был существенно больше, чем у КМ Al-12B (мас.%) (37 МПа), что связано с неоднородным распределением частиц AlB<sub>2</sub> в объеме последнего [26]. Интересно отметить, что дополнительная термомеханическая обработка позволила дополнительно увеличить прочностные характеристики КМ. Прочность КМ Al-7В повысилась до 100 МПа после горячей прокатки и достигла 150 МПа после дополнительного отжига. Это связано со снижением остаточной пористости и ростом объемной доли упрочняющей фазы AlB<sub>2</sub>. В то же время увеличение прочности КМ Al-12В не наблюдалось, по-видимому вследствие образования агломератов бора еще на стадии получения композита.

Влияние размера частиц упрочняющей фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на свойства Al-KM изучали в работе [5]. Рассматривались концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диапазоне



**Рис. 3.** Диаграммы «деформация—напряжение» Al–BNHT [13] (*a*); зависимость предела прочности Al–BNHЧ от времени изотермической выдержки при ИПС [17] (*b*); зависимость предела прочности Al–BN, Al–B и Al–Li<sub>3</sub>N от содержания упрочняющей фазы в сравнении с чистым Al [25] (*b*); диаграммы «деформация—напряжение» для Al–BN, Al–B и Al–Li<sub>3</sub>N [25] (*c*); предел прочности Al–BN, Al–B и Al–Li<sub>3</sub>N при t = 500 °C [25] (*d*)

*a*: *1* – Al, *2* – Al1BN, *3* – Al3BN, *4* – Al5BN, *5* – Al3BN350 (после отжига при *t* = 350 °C), *6* – Al5BN350 (после отжига при *t* = 350 °C), *7* – Al5BN450 (после отжига при *t* = 450 °C)

Представленные рисунки перепечатаны с разрешения издательства «Elsevier»

от 0 до 20 мас.% и различный размер частиц  $Al_2O_3$ (3, 12 и 48 мкм) при постоянном размере частиц исходного Al-порошка, равном 30 мкм. Результаты механических испытаний показали, что прочность, предел текучести, прочность на сжатие и растяжение возрастают при уменьшении размера упрочняющей фазы. Интересно отметить, что у КМ с меньшим содержанием упрочняющих добавок были более высокие прочностные характеристики. Наибольшее значение предела прочности (307 МПа) удалось получить при введении 10 мас.% частиц  $Al_2O_3$  размером 3 мкм.

В заключение остановимся на кратком рассмотрении недавних теоретических работ, посвященных изучению прочности границ раздела в КМ. Например, было установлено, что точечные дефекты (атомные вакансии и примеси замещения) оказывают значительное влияние на прочность химических связей между нанотрубками ВN и Al-матрицей [45]. Вакансия по бору существенно изменяет структуру границы раздела и увеличивает величину критического напряжения сдвига, которое, при концентрации дефектов 6 %, может достигать величины 1,5 ГПа. Были выполнены оценки энергии связи и критических энергий сдвига на границе раздела нанопластин BN и Al-матрицы [46]. Было показано, что активные химические края нанолент приводят к образованию прочной химической связи и критическому напряжению сдвига в ГПа-диапазоне. Также методами классической молекулярной динамики были изучены структурные превращения в КМ Al-BN в процессе его получения [25]. Высокая прочность КМ объясняется формированием границ раздела (111)<sub>А1</sub> // (0001)<sub>АІN</sub> с высокой энергией связи и (111)<sub>A1</sub> // (0001)<sub>A1B2</sub> с высокими значениями критического напряжения сдвига.

Теоретическое моделирование также использовалось при рассмотрении механических свойств Al-MK, упрочненных СНТ [47, 48]. При разработке соответствующих моделей необходимо учитывать множество различных факторов, например геометрическую форму нанодобавок, разность коэффициентов теплового расширения включений и матрицы, а также механизм торможения дислокаций Орована. Установлено, что наибольший упрочняющий эффект на Al-матрицу оказывают прямые СНТ, лежащие в одном направлении и обладающие пониженным коэффициентом температурного расширения [49]. Прочность АІ-КМ повышалась с ростом длины СНТ до ~2,0÷2,5 мкм, после чего предел прочности практически не менялся, в то время как предел текучести линейно возрастал с ростом длины СНТ вплоть до 10 мкм. Увеличение диаметра СНТ приводило к снижению механических свойств Al-KM.

#### Заключение

Рассмотрено современное состояние исследований в области применения микро- и наноструктур в качестве упрочняющих фаз при разработке металломатричных композиционных материалов на основе алюминия. В качестве упрочняющих добавок опробованы нанотрубки углерода и нитрида бора, частицы  $Al_2O_3$ , AlN, SiC, CuO,  $B_4C$ , Li<sub>3</sub>N и BN. Большинство работ направлено на определение оптимального содержания упрочняющих фаз, изучение химического взаимодействия на границах раздела и установление связи между микроструктурой и свойствами. К основным методам получения композиционных материалов на основе Al, упрочненных наноструктурами, относятся: горячее прессование, искровое плазменное спекание, горячая экструзия, холодная и горячая прокатка, кручение под высоким давлением, спиннингование из расплава, расплавный метод. Теоретическое моделирование играет важную роль при разработке новых видов КМ, давая возможность оценивать прочность границ раздела в зависимости от типа и морфологии упрочняющих фаз, типа и концентрации поверхностных дефектов. Среди большого числа различных упрочняющих добавок можно выделить гексагональный нитрид бора как один из наиболее перспективных материалов, обеспечивающих высокие прочностные характеристики композиционных материалов при повышенных температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 11.937.2017.ПЧ).

#### Литература/References

- Choi H., Shin J., Min B., Park J., Bae D. Reinforcing effects of carbon nanotubes in structural aluminum matrix nanocomposites. J. Mater. Res. 2009. Vol. 24. P. 2610– 2616.
- Alizadeh M., Paydar M.H. Fabrication of nanostructure Al/SiCP composite by accumulative roll-bonding (ARB) process. J. Alloys Compd. 2010. Vol. 492. P. 231–235.
- Casati R., Wei X., Xia K., Dellasega D., Tuissi A., Villa E., Vedani M. Mechanical and functional properties of ultrafine grained Al wires reinforced by nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. Mater. Des. 2014. Vol. 64. P. 102–109.
- Yang X., Zou T., Shi C., Liu E., He C., Zhao N. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the properties of in-situ synthesis CNT reinforced Al composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 660. P. 11–18.
- 5. *Rahimian M., Parvin N., Ehsani N.* Investigation of particle size and amount of alumina on microstructure and mechanical properties of Al matrix composite made by

powder metallurgy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. Vol. 527. P. 1031–1038.

- Zabihi M., Toroghinejad M.R., Shafyei A. Application of powder metallurgy and hot rolling processes for manufacturing aluminum/alumina composite strips. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. Vol. 560. P. 567–574.
- Sweet G.A., Brochu M., Hexemer R.L., Donaldson I.W., Bishop D.P. Consolidation of aluminum-based metal matrix composites via spark plasma sintering. Mater. Sci. Eng. A. 2015. Vol. 648. P. 123–133.
- Chen C., Guo L., Luo J., Hao J., Guo Z., Volinsky A.A. Aluminum powder size and microstructure effects on properties of boron nitride reinforced aluminum matrix composites fabricated by semi-solid powder metallurgy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 646. P. 306–314.
- Saheb N., Iqbal Z., Khalil A., Hakeem A.S., Aqeeli N.A., Laoui T., Al-Qutub A., Kirchner R. Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: A review. J. Nanomater. 2012. Vol. 2012. Article 983470.
- Udhayabanu V., Ravi K.R., Murty B.S. Development of in situ NiAl—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite by reactive milling and spark plasma sintering. J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. S223—S228.
- Zhang Z.H., Liu Z.F., Lu J.F., Shen X.B., Wang F.C., Wang Y.D. The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge. Scr. Mater. 2014. Vol. 81. P. 56–59.
- Lahiri D., Hadjikhani A., Zhanga C., Xing T., Li L.H., Chen Y., Agarwal A. Boron nitride nanotubes reinforced aluminum composites prepared by spark plasma sintering: Microstructure, mechanical properties and deformation behavior. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. Vol. 574. P. 149–156.
- Xue Y., Jiang B., Bourgeois L., Dai P., Mitome M., Zhang C., Yamaguchi M., Matveev A., Tang C., Bando Y., Tsuchiya K., Golberg D. Aluminum matrix composites reinforced with multi-walled boron nitride nanotubes fabricated by a high-pressure torsion technique. *Mater. Des.* 2015. Vol. 88. P. 451–460.
- Tavoosi M., Karimzadeh F., Enayati M.H., Heidarpour A. Bulk Al-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite prepared by reactive milling and hot pressing methods. J. Alloys Compd. 2009. Vol. 475. P. 198–201.
- Umbrajkar S.M., Seshadri S., Schoenitz M., Hoffmann V.K., Dreizin E.L. Aluminum-rich Al–MoO<sub>3</sub> nanocomposite powders prepared by arrested reactive milling. J. Propuls. Power. 2008. Vol. 24. P. 192–189.
- Firestein K.L., Corthay S., Steinman A.E., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Sukhorukova I.V., Golbergb D., Shtansky D.V. High-strength aluminum-based composites reinforced with BN, AlB<sub>2</sub> and AlN particles fabricated via reac-

tive spark plasma sintering of Al–BN powder mixtures. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 681. P. 1–9.

- Firestein K.L., Steinman A.E., Golovin I.S., Cifre J., Obraztsova E.A., Matveev A.T., Kovalskii A.M., Lebedev O.I., Shtansky D.V., Golberg D. Fabrication, characterization, and mechanical properties of spark plasma sintered A1—BN nanoparticle composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 642. P. 104—112.
- Liu Z.Y., Zhao K., Xiao B.L., Wang W.G., Ma Z.Y. Fabrication of CNT/Al composites with low damage to CNTs by a novel solution-assisted wet mixing combined with powder metallurgy processing. *Mater. Des.* 2016. Vol. 97. P. 424–430.
- Gao Q., Wu S., Lü S., Duan X., An P. Preparation of in-situ 5 vol.% TiB<sub>2</sub> particulate reinforced A1–4.5Cu alloy matrix composites assisted by improved mechanical stirring process. *Mater. Des.* 2016. Vol. 94. P. 79–86.
- Zhou Y, Wang H. An Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/polyimide composite with multilayer coating structure fillers based on self-passivated aluminum cores. *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. P. 132901.
- Zhang L., Xu H., Wang Z., Li Q., Wu J. Mechanical properties and corrosion behavior of Al/SiC composites. J. Alloys Compd. 2016. Vol. 678. P. 23–30.
- Kongshaug D.R., Ferguson J.B., Schultz B.F., Rohatgi P.K. Reactive stir mixing of Al-Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>np metal matrix nanocomposites: Effects of Mg and reinforcement concentration and method of reinforcement incorporation. J. Mater. Sci. 2014. Vol. 49. P. 2106-2116.
- Kukuła-Kurzyniec A., Dutkiewicz J., Góral A., Coddet C., Dembinski L., Perrière L. Aluminium based composites strengthened with metallic amorphous phase or ceramic (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles. Mater. Des. 2014. Vol. 59. P. 246–251.
- Ferguson J.B., Aguirre I., Lopez H., Schultz B.F., Cho K., Rohatgi P.K. Tensile properties of reactive stir-mixed and squeeze cast Al/CuOnp-based metal matrix nanocomposites. Mater. Sci. Eng. A. 2014. Vol. 611. P. 326–332.
- Steinman A.E., Corthay S., Firestein K.L., Kvashnin D.G., Kovalskii A.M., Matveev A.T., Sorokin P.B., Golberg D.V., Shtansky D.V. Al-based composites reinforced with AlB<sub>2</sub>, AlN and BN phases: Experimental and theoretical studies. Mater. Des. 2018. Vol. 141. P. 88–98.
- Yuan L., Han J., Liu J., Jiang Z. Mechanical properties and tribological behavior of aluminum matrix composites reinforced with in-situ AlB<sub>2</sub> particles. *Tribol. Int.* 2016. Vol. 98. P. 41–47.
- Yamaguchi M., Bernhardt J., Faerstein K., Shtansky D., Bandoa Y., Golovin I.S., Sinning H.-R., Golberg D. Fabrication and characteristics of melt-spun Al ribbons reinforced with nano/micro-BN phases. Acta Mater. 2013. Vol. 61. P. 7604—7615.

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2018
- Choi H.J., Kwon G.B., Lee G.Y., Bae D.H. Reinforcement with carbon nanotubes in aluminum matrix composites. Scr. Mater. 2008. Vol. 59. P. 360–363.
- Singhal S., Srivastava A., Pasricha R., Mathur R. Fabrication of Al-matrix composites reinforced with amino functionalized boron nitride nanotubes. J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. Vol. 11. P. 5179–5186.
- Ferguson J.B., Lopez H.F., Rohatgi P.K., Cho K., Kim C.S. Impact of volume fraction and size of reinforcement particles on the grain size in metal-matrix micro and nanocomposites. *Metall. Mater. Trans. A.* 2014. Vol. 45. P. 4055–4061.
- Lee K.B., Sim H.S., Heo S.W., Yoo H.R., Cho S.Y., Kwon H. Tensile properties and microstructures of Al composite reinforced with BN particles. *Compos. A.* 2002. Vol. 33. P. 709–715.
- Ma X., Zhao Y.F., Tian W.J., Qian Z., Chen H.W., Wu Y.Y., Liu X.F. A novel Al matrix composite reinforced by nano-AlN p network. Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 1–8.
- Sun Y., Zhang C., Liu B., Meng Q., Ma S., Dai W. Reduced graphene oxide reinforced 7075 Al matrix composites: Powder synthesis and mechanical properties. *Metals*. 2017. Vol. 7. P. 499.
- Sadeghian Z., Lotfi B., Enayati M.H., Beiss P. Microstructural and mechanical evaluation of Al—TiB<sub>2</sub> nanostructured composite fabricated by mechanical alloying. J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 7758–7763.
- Kurita H., Kwon H., Estili M., Kawasaki A. Multi-walled carbon nanotube-aluminum matrix composites prepared by combination of hetero-agglomeration method, spark plasma sintering and hot extrusion. *Mater. Trans.* 2011. Vol. 52. P. 1960–1965.
- Bodunrin M.O., Alaneme K.K., Chown L.H. Aluminium matrix hybrid composites: A review of reinforcement philosophies; Mechanical, corrosion and tribological characteristics. J. Mater. Res. Technol. 2015. Vol. 4. P. 434– 445.
- Zhang W.W., Hu Y., Wang Z., Yang C., Zhang G.Q., Prashanth K.G., Suryanarayana C. A novel high-strength Albased nanocomposite reinforced with Ti-based metallic glass nanoparticles produced by powder metallurgy. Mater. Sci. Eng. A. 2018. Vol. 734. P. 34–41.
- Zhang Z., Topping T., Li Y., Vogt R., Zhou Y., Haines C., Paras J., Kapoor D., Schoenunga J.M., Lavernia E.J. Mechanical behavior of ultrafine-grained Al composites reinforced with B<sub>4</sub>C nanoparticles. Scr. Mater. 2011. Vol. 65. P. 652–655.

- Mobasherpour I., Tofigh A.A., Ebrahimi M. Effect of nano-size Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforcement on the mechanical behavior of synthesis 7075 aluminum alloy composites by mechanical alloying. *Mater. Chem. Phys.* 2013. Vol. 138. P. 535–541.
- Poovazhagan L., Kalaichelvan K., Rajadurai A., Senthilvelan V. Characterization of hybrid silicon carbide and boron carbide nanoparticles-reinforced aluminum alloy composites. *Procedia Eng.* 2013. Vol. 64. P. 681–689.
- Pramanik A., Basak A.K., Dong Y., Shankar S., Littlefair G. Milling of nanoparticles reinforced Al-based metal matrix composites. J. Compos. Sci. 2018. Vol. 2. P. 13.
- Semenic T., Hu J., Kraemer S., Housley R., Sudre O. High hardness cubic boron nitride with nanograin microstructure produced by high-energy milling. J. Am. Ceram. Soc. 2018. Vol. 101. P. 1–11.
- 43. Guo B., Chen B., Zhang X., Cen X., Wang X., Song M., Ni S., Yi J., Shen T., Du Y. Exploring the size effects of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> on the mechanical properties and thermal behaviors of Al based composites reinforced by SiC and carbon nanotubes. Carbon. 2018. Vol. 135. P. 224–235.
- 44. *Kelly P.M.* The effect of particle shape on dispersion hardening. *Scr. Metall.* 1972. Vol. 6. P. 647–656.
- Krasheninnikov A.V., Berseneva N., Kvashnin D.G., Enkovaara J., Björkman T., Sorokin P., Shtansky D., Nieminen R.M., Golberg D. Toward stronger Al—BN nanotube composite materials: Insights into bonding at the Al/BN interface from first-principles calculations. J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118. P. 26894–26901.
- 46. Kvashnin D.G., Ghorbani-Asl M., Shtansky D.V., Golberg D., Krasheninnikov A.V., Sorokin P.B. Mechanical properties and current-carrying capacity of Al reinforced with graphene/BN nanoribbons: a computational study. Nanoscale. 2016. Vol. 8. P. 20080–20089.
- Kashyap K.T., Koppad P.G., Puneeth K.B., Aniruddha Ram H.R., Mallikarjuna H.M. Elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes reinforced aluminium matrix nanocomposite — A theoretical approach. Comput. Mater. Sci. 2011. Vol. 50. P. 2493—2495.
- Silvestre N., Faria B., Canongia Lopes J.N. Compressive behavior of CNT-reinforced aluminum composites using molecular dynamics. *Compos. Sci. Technol.* 2014. Vol. 90. P. 16–24.
- Hassanzadeh-Aghdam M.K., Mahmoodi M.J. A comprehensive analysis of mechanical characteristics of carbon nanotube-metal matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng.* A. Vol. 701. P. 34–44.

УДК 621.762 DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-73-81

# Перспективы нанотехнологии и дизайна материалов на основе тугоплавких соединений

© 2018 г. И.Л. Шабалин

Университет Салфорда, Манчестер, Великобритания

Статья поступила в редакцию 23.07.18 г., доработана 26.07.18 г., подписана в печать 01.08.18 г.

В порядке дискуссии рассмотрены перспективы развития высокотемпературного керамического материаловедения. Дано обоснование разработки гетеромодульных керамических композитов как возможности реализации уникальных физико-химических свойств тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов и др.) в условиях их применения при высоких и сверхвысоких температурах. Показаны перспективы нанотехнологического подхода к получению подобных материалов в инженерной практике.

Ключевые слова: тугоплавкие соединения, гетеромодульная керамика, ридж-эффект, МАХ-фазы, графен, 2D-МХ'ены.

Шабалин И.Л. – доктор, профессор Центра физического материаловедения Университета Салфорда (Салфорд Кресент, Манчестер, M5 4WT, Соединенное Королевство). E-mail: i.shabalin@salford.ac.uk. https://www.researchgate.net/profile/Igor\_Shabalin.

**Для цитирования:** Шабалин И.Л. Перспективы нанотехнологии и дизайна материалов на основе тугоплавких соединений. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2018. No. 4. C. 73–81. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-73-81.

#### Shabalin I.L.

#### Prospects of nanotechnology and materials design on the basis of refractory compounds

As a matter of discussion, the prospects for the development of high-temperature ceramic materials science are considered. The paper provides a rationale for developing hetero-modulus ceramic composites as a possibility to implement the unique physicochemical properties of refractory compounds (carbides, nitrides, borides, etc.) under the conditions of their application at high and ultra-high temperatures. The prospects of nanotechnology-based approach to the preparation of similar materials in engineering practice are shown.

Keywords: refractory compounds, hetero-modulus ceramics, ridge effect, MAX phases, graphene, 2D MXenes.

**Shabalin I.L.** – MSc, MBA, PhD, MIMMM, MACerS, research professor, Materials & Physics Research Centre, University of Salford (The Crescent, Salford, Manchester, M5 4WT, United Kingdom). E-mail: i.shabalin@salford.ac.uk. https://www.researchgate.net/profile/Igor\_Shabalin.

**Citation:** Shabalin I.L. Prospects of nanotechnology and materials design on the basis of refractory compounds. *Izv. vuzov.* Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2018. No. 4. P. 73–81 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-73-81.

Развитие материаловедения традиционно осуществляется на базе передовых достижений физики, химии и их инженерно-технологических дисциплин и приложений. Формально появление этой самостоятельной научной дисциплины связывают с образованием первых Departments of Materials Science & Engineering в ведущих американских и британских университетах. Традиционные стимулы развития приводили физиков и химиков главным образом к изучению тех нестандартных (любопытных!) систем, поведение которых существующие на тот день представления (теории) не могли объяснить. Особенностью же материаловедческой науки является ее «социальная значимость», обуславливающая приоритет принципа социальной полезности над этими стимулами. Поэтому и главным предметом собственно материаловедческой науки являются не теории строения твердых тел (материалов) и их свойств, как представляют некоторые исследователи, а именно дизайн (разработка) материалов с необходимой степенью полезности, его алгоритмизация и оптимизация этой самой полезности; именно такой концепции и придерживается автор данной работы [1, 2].

Диалектика развития материаловедения в значительной степени отличается от таковой в физике и химии, что можно показать на примере дизайна

#### К 100-летию со дня рождения Г.В. Самсонова

материалов на основе тугоплавких соединений. Впервые открытые Муассаном около 125 лет назад как результат развития высокотемпературной химии, тугоплавкие соединения (карбиды, бориды и др.) [3, 4] сразу были отмечены среди множества субстанций благодаря своим уникальным свойствам; несомненно, что в первую очередь - это сверхвысокие температуры плавления, а также твердость этих соединений металлов и неметаллов с бором, углеродом, азотом и др. Дальнейшие исследования показали, что уникальные физикохимические свойства являются следствием формирования в этих соединениях совершенно необычного характера межатомного взаимодействия и химической связи [5-7]. Парадоксально, но практическая реализация тугоплавкости карбидов путем дизайна новых эффективных материалов на их основе на протяжении множества лет не принесла ощутимых результатов, в то время как успешный материаловедческий дизайн твердых и износостойких карбидных композиций для весьма умеренных температур привел к технической революции в целом ряде отраслей промышленности. Другим парадоксом дизайна материалов стала находка пары «карбид вольфрама — кобальт». Впервые приготовленные около 100 лет назад, керамико-металлические композиты (керметы) такого состава до настоящего времени остаются практически непревзойденными по своим «полезным свойствам» несмотря на обширнейшие исследования по поиску более эффективных материалов в этой отрасли техники, не прекращающиеся по сей день [8].

Таким образом, дизайн керметов [9] стал наиболее распространенным методом реализации свойств тугоплавких соединений в материаловедческой практике и особенно удачным — в технологической, позволяющей проводить процесс получения материалов в экономичном режиме жидкофазного спекания. Подобный подход к конструированию материалов позволяет устранить в определенной степени традиционные недостатки керамики — обширного класса материалов, к которому относятся и все те, что могут быть приготовлены на основе различных фаз тугоплавких соединений. К таким очевидным недостаткам керамики, по сравнению с другими материалами, относятся прежде всего хрупкость, низкие трещиностойкость, термостойкость и ударная вязкость и, наконец, «проблемные» обрабатываемость и технологичность (рис. 1).



**Рис. 1.** Сравнительная диаграмма различных материалов в координатах «твердость—пластичность» Класс керамических материалов выделен с указанием основного тренда их дизайна

Однако «керметный» подход в дизайне материалов, который привел к широкому использованию тугоплавких соединений, в первую очередь карбидов, в производственной деятельности, не позволяет реализовать их высокотемпературные свойства: относительно специфическая микроструктура наряду с низкими температурами эвтектик «карбид (нитрид, борид) — металл» обуславливают катастрофическое падение прочностных характеристик керметов с ростом температуры уже в области 1000—1200 °С, а следовательно, невозможность их применения в области высоких температур.

Попытки использования как однофазных тугоплавких соединений, так и их многофазных композиций в технике высоких и сверхвысоких температур показали, что наиболее слабым звеном таких материалов является их низкая термостойкость, т.е. недостаточная прочность по отношению к возникающим при нагреве термическим напряжениям. Если в технологии и применении традиционных материалов, например в металлургии, оставались возможности плавного увеличения рабочих температур огнеупорной керамики и перевода процесса их эксплуатации в стационарный режим, то в современной технике неуклонное повышение эксплуатационных температур неразрывно связано с ростом величин тепловых потоков (до 2 MBт/м<sup>2</sup> и более), воздействующих на поверхность материала и приводящих к чрезвычайно высоким скоростям его нагрева (до 10<sup>4</sup> К/с и более) [10]. При участии автора данной работы, уже на ранних стадиях исследований и испытаний повеТугоплавкие, керамические и композиционные материалы

дения сверхтугоплавких керамических материалов в высокоскоростных и высокоэнтальпийных газовых потоках и потоках низкотемпературной плазмы было показано, что разрушение монолитных изделий из тугоплавких соединений обычно происходит от превышающих критические значения термических напряжений (термоудар), т.е. ранее процесса оплавления этих материалов и без какой-либо возможности реализовать их наивысшие температуры плавления, достигающие 3500-4000 °С, в качестве рабочих температур изделий. При этом такие физико-химические свойства, как коррозионная и/или эрозионная стойкости тугоплавких карбидов (нитридов, боридов) и их композиций типа ZrB<sub>2</sub>—SiC, HfB<sub>2</sub>—SiC и т.п., играют значительно меньшую роль.

Возможные пути решения проблем несовершенства технической керамики в дизайне высокотемпературных материалов были предложены еще в 1960—70-е годы в виде двух основных направлений исследований и разработок:

— поиск тугоплавких соединений, обладающих

особой атомарной структурой («кристаллографический» подход);

— поиск систем тугоплавких соединений, модифицированных особым образом («микроструктурный» подход).

В эти годы были открыты отличные от множества других тугоплавкие соединения, так называемые Н-фазы [11, 12], а по существу первая разновидность МАХ-фаз — М<sub>2</sub>АХ или просто «211». Именно термин «МАХ-фазы» используется в настоящий момент для совокупности тройных тугоплавких карбидов и нитридов, общая формула которых может быть представлена в виде  $M_{n+1}AX_n$ , где  $M - d^{1+4}$  переходный металл (Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta); A  $- p^{1+4}$  элемент (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn, Tl, Pb), или, как исключение,  $d^{10}p^0$ элемент Cd; X - C, N; n = 1, 2 или 3 (соответственно для 211, 312 и 413 типов МАХ-фаз) [13]. Слоистая кристаллическая структура этих фаз с высокой степенью гетеродесмичности химической связи (табл. 1) обуславливает особый комплекс физических свойств материалов на их основе. Этим ма-

Номер группы (в периодах 3, 4, 5 и 6) химических элементов А в $M_{n+1}AX_n$ ( $n = 1, 2, 3$ ) фазах							
12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)			
	Ti <sub>2</sub> AlC, V <sub>2</sub> AlC, Cr <sub>2</sub> AlC	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> PC	Ti <sub>2</sub> SC			
	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>						
	V <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>						
	Nb <sub>2</sub> AlC		Nb <sub>2</sub> PC	Zr <sub>2</sub> SC, Nb <sub>2</sub> SC			
	Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>						
	Ta <sub>2</sub> AlC			Hf <sub>2</sub> SC			
	Ta <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>						
	Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>						
	Ti <sub>2</sub> GaC, V <sub>2</sub> GaC, Cr <sub>2</sub> GaC	Ti <sub>2</sub> GeC, V <sub>2</sub> GeC, Cr <sub>2</sub> GeC	V <sub>2</sub> AsC, Cr <sub>2</sub> AsC				
		Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub>					
	Nb <sub>2</sub> GaC, Mo <sub>2</sub> GaC						
	Ta <sub>2</sub> GaC						
	Ta <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub>						
Ti <sub>2</sub> CdC	Sc <sub>2</sub> InC, Ti <sub>2</sub> InC	Ti <sub>2</sub> SnC					
		Ti <sub>3</sub> SnC <sub>2</sub>					
	Zr <sub>2</sub> InC, Nb <sub>2</sub> InC	Zr <sub>2</sub> SnC, Nb <sub>2</sub> SnC					
	Hf <sub>2</sub> InC	Hf <sub>2</sub> SnC					
	Ti <sub>2</sub> TlC	Ti <sub>2</sub> PbC					
	Zr <sub>2</sub> TlC	Zr <sub>2</sub> PbC					
	Hf <sub>2</sub> TlC	Hf <sub>2</sub> PbC					

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2018

териалам, обладающим повышенными пластичностью, вязкостью разрушения и устойчивостью к внешним термомеханическим, химико-термическим и радиационно-энергетическим воздействиям, в значительно меньшей степени присущи традиционные недостатки керамического класса материалов, в том числе это касается их обрабатываемости традиционными инструментами [13].

В те же годы, главным образом с целью повышения стойкости к термическим ударам (термостойкости), впервые был предложен и использован новый подход к дизайну микроструктуры керамических материалов на основе тугоплавких соединений. Разработанные на основе этого принципа материалы получили название высоко-E низко-E композитов [14—16], где E — модуль упругости, или гетеромодульной керамики [10, 17]. Как и твердость, так и модуль упругости (Юнга) являются своеобразными показателями энергии химической связи в твердых телах. Поэтому практически все тугоплавкие элементы и соединения наряду с наивысшими температурами плавления (сублимации) характеризуются также высокими значениями этих физико-механических характеристик (рис. 2), обуславливающих в том числе и хрупкость материалов, полученных на их основе. Дизайнерам новых высокотемпературных материалов природа дала лишь один единственный шанс в виде двух графеноподобных (углеродной и изоэлектронной ей нитридборной) фаз, которые, имея весьма высокие по температуре пределы термической устойчивости, обладают в то же время низкими величинами модуля упругости за счет того, что в одном из геометрических направлений, вследствие высокой анизотропии межатомного взаимодействия, эта характеристика на 1-2 порядка ниже, чем в двух остальных направлениях, как это показано для кристалла графита на вставке к рис. 2. Введение в материалы на основе тугоплавких соединений химически устойчивых по отношению к ним микровключений графита или графитоподобного нитрида бора, по результатам ряда исследований, кардинальным образом модифицирует их [10, 14—17].



Рис. 2. Диаграмма «температура плавления (разложения) — модуль упругости» химических элементов и тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, оксидов, боридов и силицидов) Вставка — модуль упругости квази-монокристалла графита в зависимости от угла к нормали базисной плоскости (выделено положение низкомодульных графеноподобных структур)

Гетеромодульные керамические материалы, полученные дуговой плавкой, горячим прессованием или газофазным осаждением, характеризуются существенными различиями формирующих их фаз, например тугоплавкого карбида и графита, и по величинам коэффициентов термического расширения. Для матричной (карбидной) фазы эта величина оказывается промежуточной между соответствующими величинами в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно нормали к базисной плоскости (001) углеродного (графитового) включения, обладающего высокой степенью анизотропии:

$$\alpha_{C(perp)} < \alpha_{MeC} < \alpha_{C(paral)}, \qquad (1)$$

в результате чего после окончания технологических операций включение оказывается под воздействием высоких остаточных механических напряжений, различающихся по величине и знаку в зависимости от направления. Такое напряженное состояние наряду с квазинасыщенным характером химической связи в графеновой (базисной) плоскости, приводящим к ее относительной инертности, формирует специфическую микроструктуру, которой присущи повышенные демпфирующие свойства при физико-механических воздействиях, в том числе термомеханическом и ударном нагружениях. В подобных условиях свойства материалов системы «тугоплавкое соединение — графит (гексагональный нитрид бора)» удовлетворяют критерию Кендалла [18, 19]:

$$\gamma_{\rm ad} < \gamma_{\rm co} / 4\pi (1 - \nu^2), \tag{2}$$

где  $\gamma_{ad}$  — энергия адгезии на межфазной границе «матрица-включение», усо - энергия когезии матричного материала, v — коэффициент Пуассона, обеспечивая повышенную вязкость разрушения и, соответственно, высокую термостойкость керамики. Таким образом, дизайн гетеромодульных материалов оптимизирует величину межфазной адгезии, которая оказывается достаточно слабой, чтобы обеспечить притупление и последующее отклонение развивающейся в материале трещины, но в то же время остается достаточно высокой для поддержания прочности материала выше необходимого уровня. Фрактография гетеромодульной керамики существенно отличается от характеристик изломов обычных хрупких материалов, так как площадь реальной поверхности, «открывшейся» при разрушении гетеромодульных материалов, многократно превосходит площадь ее проекции

(сверхвысокий коэффициент шероховатости), что может быть свидетельством того, что в этих материалах торможение/притупление трещин и, соответственно, поглощение и рассеяние упругой энергии реализуются по механизму Кука—Гордона [20]. Принципы дизайна гетеромодульной керамики и конкретные примеры оптимизации ее состава (объемного соотношения между высоко- и низкомодульными компонентами) на основе критериев термостойкости Хассельмана (сопротивление трещинообразованию, стойкость к распространению трещин) [21, 22] были представлены автором работы в ряде публикаций [10, 23, 24].

Сравнивая разные подходы к проблемам совершенствования керамических материалов, можно сделать вывод, что как «кристаллографический», так и «микроструктурный» подходы позволяют получать новую керамику с повышенными характеристиками вязкости разрушения, включая динамическую ударную стойкость и термостойкость, в сочетании с возможностью обработки материалов обычными инструментальными методами. Однако несомненными недостатками первого из этих подходов являются сложность химического синтеза тройных соединений, а также, что наиболее важно, недостаточно высокие температуры их термической стабильности. Повышенная пластичность материалов на основе МАХ-фаз и, как следствие, низкое сопротивление ползучести могут стать препятствием в случае долговременной эксплуатации изделий из таких материалов при повышенных температурах, точно так же открытая Харадой [25] и Андриевским с сотр. [26] высокотемпературная сверхпластичность некоторых композиций керамических гетеромодульных систем может ограничивать сроки их применения, но при температурах гораздо более высоких. Важным достоинством гетеромодульной керамики является ее устойчивость по отношению к высокотемпературной рекристаллизации. Подобное свойство обусловлено наличием в таких материалах дисперсии низкомодульных и термодинамически устойчивых по отношению к матрице включений, выступающих в роли ингибиторов роста зерна [27].

Некоторые материалы на основе MAX-фаз обладают чрезвычайно высокими химической устойчивостью и коррозионной стойкостью, однако в части газовой коррозии это свойство не распространяется на высокие и сверхвысокие температуры. Особая обработка карбидно-углеродных композиционных материалов на основе тугоплавких карбидов 4-й группы, базирующаяся на физико-химической природе мезоскопического феномена, открытого автором и получившего название «ридж-эффект», позволяет путем бланкет-преоксидирования получить на поверхности материалов защитные градиентные слои на основе наиболее тугоплавких оксидных фаз, стабилизируемых углеродом. Ранее неизвестный феномен зависимости окислительных процессов на поверхности углеродсодержащего материала от температуры и давления заключается в том, что в некоторых интервалах этих параметров реактивность системы (кинетика окисления) снижается, несмотря на рост мобильности/активности атомов реагентов с повышением температуры и давления кислорода. Это происходит за счет уменьшения проницаемости образующихся твердых продуктов окисления для встречно-направленной диффузии атомов кислорода и газообразных продуктов реакций (СО, СО<sub>2</sub>). Спекание образующихся оксидных слоев приводит к тому, что с дальнейшим повышением температуры и давления кислорода процесс замедляется, т.е. формально-кинетические константы (энергия активации, экспонента давления) меняют свой знак на противоположный. На диаграмме «температура-давление» интервалы параметров окисления, в которых наблюдается подобное поведение материалов, получили название областей отрицательной кинетики [28, 29]. Используя именно такие параметры, возможно получение бланкет-преоксидированных карбидно-углеродных материалов (рис. 3) с повышенной коррозионно-эрозионной стойкостью в высокоэнтальпийных окислительных газовых потоках за счет саморегулируемого (синергетического) поведения предварительно полученных защитных поверхностных слоев. Преоксидированные карбидно-углеродные материалы могут содержать в поверхностных окисленных слоях неповрежденные (неокисленные) углеродные компоненты, в том числе, например, волокна, что позволяет использовать в них непрерывные 3Dили 4D-углеродные каркасы, армирующие как основную матрицу, так и ее внешние защитные предварительно окисленные слои. Только подобные керамические материалы могут превзойти по своим служебным характеристикам получившие широкое практическое применение в аэрокосмической технике углерод-углеродные композиты, поскольку решение проблемы нанесения на эти композиты защитных покрытий весьма затруднено в силу низкой адгезии покрытий к углеродной основе.

Нанотехнологическая революция существенным образом изменила ход развития материаловедческой науки. Одним из важнейших открытий, по сути определивших ее, явились пионерские работы Гейма и Новоселова, посвященные двумерному (2D) углероду — графену [30, 31]. В череде последующих открытий в области 2D-молекулярных материалов особое место заняли работы Гогоци и Барсоума с сотр. [32—35], в которых было



**Рис. 3.** Микроструктура бланкет-преоксидированных гетеромодульных материалов «карбид циркония — 10 об.% графит» (обработка поверхности окислением при высоких температурах и низких давлениях в интервале, соответствующем области так называемой отрицательной кинетики на ридж-эффект диаграмме «температура — давление кислорода») Увеличение — 200<sup>×</sup> (*a*) и 50000<sup>×</sup> (*б*)

#### Таблица 2. Систематика синтезированных (эксфолиацированных) или обоснованных (предсказанных) теоретически 2D-молекулярных карбидных MX'енов [33–36]

Номер группы (в периодах 4, 5 и 6) переходных металлов М в 2D-молекулярных $M_{n+1}X_nT_x^*$ ( $n = 1, 2, 3$ )							
3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)				
	Ti <sub>2</sub> CT <sub>x</sub>	V <sub>2</sub> CT <sub>x</sub>	C T				
$Sc_2CT_x$	$Ti_3C_2T_x$	$V_3C_2T_x$	$Cr_2 CT_x$				
	$Ti_4C_3T_x$	$V_4C_3T_x$	$CI_3C_2I_x$				
	<b>7 CT</b>	Nb <sub>2</sub> CT <sub>x</sub>	Маст				
	$Zr_2Cr_x$	$Nb_4C_3T_x$	$MO_3C_2I_x$				
		$Ta_2CT_x$					
	$Hf_2CT_x$	$Ta_3C_2T_x$					
		$Ta_4C_3T_x$					
<sup>*</sup> $T_x$ – поверхностные функциональные группы – OH, =O, – F и др.							

показано, что путем селективной экстракции и эксфолиации МАХ-фаз, рассмотренных ранее (см. табл. 1), могут быть получены 2D-молекулярные тугоплавкие соединения. Оказалось, что, будучи химически более активными, атомы А элементов могут быть селективно вытравлены сильными растворителями из слоистой кристаллической структуры  $M_{n+1}AX_n$ -фазы с образованием 2D- $M_{n+1}X_n$ молекулярных слоев. По аналогии (родству) одновременно с графеном и МАХ-фазами эти соединения получили название МХ'енов (табл. 2). Состав МХ'ена лучше отражает формула  $M_{n+1}X_nT_x$ , где Т<sub>x</sub> — поверхностные функциональные группы — ОН, =О, - F и др., которые присоединяются к атомам переходных металлов МХ'енов в растворах в процессе получения и последующих технологических операций.

На основе функционализированных 2D-молекулярных графена (например, в виде оксида графена) и различных по составу МХ'енов возможно приготовление технологических растворов/суспензий необходимых композиции и консистенции с использованием как водных, так и органических жидких сред (в основном на основе полярных растворителей). Необходимо отметить также отсутствие каких-либо масштабных ограничений для реализации подобных технологических операций с 2D-молекулярными материалами [35].



**Рис. 4.** Схема получения МХ'ен-графеновых материалов 2D-молекулярной сборки на промежуточной стадии обработки суспензионных композиций [37, 38]

В качестве аппаратурного оформления промежуточной стадии — начального формообразования, предваряющего высокотемпературную обработку (различные варианты спекания, горячего прессования и т.п.), могут быть успешно использованы простые технологические устройства, подобные представленному на рис. 4 [37, 38].

Таким образом, нанотехнологический подход, по существу объединивший ранее применявшиеся и описанные выше методологии дизайна «усовершенствованных» керамических материалов, позволяет, в том числе в широких масштабах, использовать принцип «молекулярной сборки» для производства изделий из материалов на основе тугоплавких соединений с наивысшими физико-механическими характеристиками (вязкостью разрушения, термостойкостью и др.), реализующими уникальные свойства этих соединений в самом широком интервале температур — от криогенных до сверхвысоких.

# Заключение

Показаны наиболее перспективные направления дизайна высокотемпературных керамических материалов на основе тугоплавких соединений с использованием нанотехнологического подхода, аккумулирующего разработанные ранее концепции MAX-фаз и гетеромодульной керамики и позволяющего реализовать принцип «молекулярной сборки» для получения материалов с наивысшими физико-механическими характеристиками в широком интервале температур.

Автор выражает свою благодарность проф. А.Р. Бекетову (УрФУ, г. Екатеринбург) и проф. Г.М. Романцеву (РГППУ, г. Екатеринбург) за поддержку на разных этапах развития своего научного направления.

# Литература/References

- Shabalin I.L. Advances in materials science of metals, ceramics, and composites at the turn of the millennium. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2009. Vol. 48. Iss. 9–10. P. 610–612.
- Shabalin I.L. Ultra-high temperature materials. Vol. I. Carbon (graphene/graphite) and refractory metals. Dordrecht, London: Springer Science, 2014.
- 3. *Samsonov G.V., Obolonchik V.A.* Frederic Henri Moissan, on the 120th anniversary of his birth. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1972. Vol. 11. Iss. 9. P. 766–768.
- *Гнесин Г.Г.* Материаловеды: ученые, инженеры, изобретатели. Киев: Логос, 2010. *Gnesin G.G.* Materials scientists, engineers and inventors. Kiev: Logos, 2010 (In Russ.).
- Gubanov V.A., Ivanovsky A.L., Zhukov V.P. Electronic structure of refractory carbides and nitrides. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- 6. *Upadhyaya G.S.* Nature and properties of refractory carbides. Commack, New York: Nova Science, 1996.
- Shabalin I.L. Ultra-high temperature materials. Vol. II. Refractory carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr carbides). Dordrecht, London: Springer Science, 2018 (in press).
- 8. Spriggs G.E. A history of fine grained hardmetal. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1995. Vol. 13. P. 241–255.
- Кислый П.С., Боднарук Н.И., Боровикова М.С. и др. Керметы. Киев: Наук. думка, 1985.
   Kisliy P.S., Bodnaruk N.I., Borovikova M.S. Cermets. Kiev: Naukova dumka, 1985 (In Russ.).
- Shabalin I.L., Wang Y., Krynkin A.V. et al. Physicomechanical properties of ultrahigh temperature heteromodulus ceramics based on group 4 transition metal carbides. *Adv. Appl. Ceram.* 2010. Vol. 109. Iss. 7. P. 405–415.
- Jeitschko W., Nowotny H. Die kristallstruktur von Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ein neuer komplexcarbid-typ. Monatsh. Chem. 1967. Vol. 98. Iss. 2. P. 329–337.
- Nowotny H. Strukturchemie einiger verbindungen der übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn. Prog. Solid State Chem. 1970. Vol. 2. P. 27–70.
- 13. Barsoum M.W. MAX phases. Properties of machinable

ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

- Hasselman D.P.H. Experimental and calculated Young's moduli of zirconium carbide containing a dispersed phase of graphite. J. Am. Ceram. Soc. 1963. Vol. 46. Iss. 2. P. 103–104.
- Hasselman D.P.H., Becher P.F., Mazdiyasni K.S. Analysis of the resistance of high-E, low-E brittle composites to failure by thermal shock. Z. Werkstofftech. 1980. Bd. 11. No. 3. S. 82–92.
- Kendall E.G., Carnahan R.D., Rossi R.C. Hypereutectic carbides highly resistant to thermal shock. Space/Aeronautics. 1967. Vol. 47. Iss. 1. P. 132–133, 135.
- Шабалин И.Л., Бекетов А.Р., Власов В.Г., Пахолков В.В. К вопросу о получении карбидно-углеродных композитов горячим прессованием. В сб.: Горячее прессование. Киев: ИПМ АН УССР, 1977. Ч. 2. С. 15—18. Shabalin I.L., Beketov A.R., Vlasov V.G., Pakholkov V.V. To the problem of carbide-carbon composites manufacturing by hot pressing. In: Goryachee pressovanie. Kiev: IPM AN USSR, 1977. Pt. 2. P. 15—18 (In Russ.).
- Kendall K. Control of cracks by interfaces in composites. Proc. R. Soc. Lond. 1975. Vol. 341. P. 409–428.
- Kendall K. Transition between cohesive and interfacial failure in a laminate. Proc. R. Soc. Lond. 1975. Vol. 344. P. 287–302.
- Cook J., Gordon J.E., Evans C.C., Marsh D.M. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems. *Proc. R. Soc. Lond.* 1964. Vol. 282. P. 508–520.
- Hasselman D.P.H. Figures-of-merit for the thermal stress resistance of high-temperature brittle materials: a review. *Ceramurg. Int.* 1978. Vol. 4. Iss. 4. P. 147–150.
- Hasselman D.P.H., Donaldson K.Y. Designing for severe thermal stresses. In: An introduction to ceramic engineering design. Westerville, OH: The American Ceramic Society, 2002. P. 177–198.
- Shabalin I.L. Principles of property optimization and composition selection for hetero-modulus ceramics based on refractory carbides. In: *Materials science* of refractory compounds: achievements and problems: Proc. Int. conf. devoted to the 90th birthday anniversary of Acad. G.V. Samsonov (27–29 May 2008). Kiev: National Academy of Science of Ukraine, 2008. P. 9–10.
- Shabalin I.L. TSR of hetero-modulus ceramics. In: Encyclopedia of thermal stresses. Dordrecht: Springer, 2014. Vol. 11. P. 6250-6255.
- 25. *Harada Y.* High strength hot-pressed metal carbide graphite composites: Report NASA-CR-77114. Chicago, IL: IIT Research Institute, 1966.
- 26. Андриевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А. Проч-

ность тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1974.

- *Andrievsky R.A., Lanin A.G., Rymashevsky G.A.* Strength of refractory compounds. Moscow: Metallurgiya, 1974 (In Russ.).
- Shabalin I.L., Tomkinson D.M., Shabalin L.I. High-temperature hot-pressing of titanium carbide graphite hetero-modulus ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27. Iss. 5. P. 2171–2181.
- Shabalin I.L. «Ridge effect» in oxidation kinetics of hetero-modulus ceramics based on titanium carbide. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2008. Vol. 47. Iss. 1–2. P. 137–150.
- Shabalin I.L. Oxidation behaviour of hetero-modulus ceramics based on titanium carbide. In: *Developments in strategic materials*: Collection of papers 32nd Int. conf. on advanced ceramics and composites (Daytona Beach, FL, 27 Jan. 1 Febr. 2008). N.Y.: John Wiley, 2009. P. 261–278.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science. 2004. Vol. 306. Iss. 5696. P. 666–669.
- Novoselov K.S., Falko V.I., Colombo L. et al. A roadmap for graphene. Nature. 2012. Vol. 490. Iss. 7419. P. 192–200.
- 32. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V. et al. Two-dimensio-

nal nanocrystals produced by exfoliation of  $Ti_3AlC_2$ . *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23. Iss. 37. P. 4248-4253.

- Naguib M., Gogotsi Y. Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction. Acc. Chem. Res. 2015. Vol. 48. Iss. 1. P. 128–135.
- Gogotsi Y. Not just graphene: the wonderful world of carbon and related nanomaterials. *MRS Bull*. Vol. 40. Iss. 12. P. 1110–1120.
- 35. *Lipatov A., Lu H., Alhabed M.* et al. Elastic properties of 2D  $Ti_3C_2T_x$  MXene monolayers and bilayers. *Sci. Adv.* 2018. Vol. 4. Iss. 6. No. eaat0491.
- Khazaei M., Arai M., Sasaki T. et al. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides. *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23. Iss. 17. P. 2185–2192.
- Zych Ł., Rutkowski P., Stobierski L. et al. The manufacturing and properties of a nano-laminate derived from graphene powder. *Carbon.* 2015. Vol. 95. P. 809–817.
- Shabalin I.L. Nanotechnological advances in the hetero-structural materials design of ceramics. In: Proc. 5th Int. conf. «HighMatTech» (5–8 Oct. 2015). Kiev: National Academy of Science of Ukraine, 2015. P. 33–34.

К 100-летию со дня рождения Г.В. Самсонова

**УДК** 539.211 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-82-91

# Влияние мощных ионных пучков на топографию поверхности и структуру приповерхностного слоя субмикрокристаллических титановых сплавов

# © 2018 г. М.В. Жидков, А.Е. Лигачев, Ю.Р. Колобов, Г.В. Потемкин, Г.Е. Ремнев

Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»)

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Томский политехнический университет

Статья поступила в редакцию 10.08.18 г., доработана 25.09.18 г., подписана в печать 27.09.18 г.

Исследовано влияние мощных импульсных пучков ионов углерода (энергия ионов 250 кэВ, длительность импульса ~100 нс, плотность тока в импульсе 150–200 А/см<sup>2</sup>, значение поверхностной плотности энергии одиночного импульса  $j \sim 3 \text{ Дж/см}^2$  при облучении образцов титанового сплава ВТ1-0 и  $j \sim 1 \text{ Дж/см}^2$  при обработке образцов титанового сплава ВТ6, число импульсов – 1, 5, 10 и 50) на топографию поверхности и структурно-фазовое состояние приповерхностного слоя субмикрокристаллических титановых сплавов ВТ1-0 и BT6. Поверхность образцов перед облучением предварительно подвергали механической шлифовке и полировке. Показано, что после облучения на поверхности сплавов формируются поверхностные дефекты – кратеры различных форм и геометрии диаметром от долей микрометра до 80–100 мкм. При этом зеренная структура в приповерхностном слое становится более однородной по размерам и степени равноосности зерен. Для исходного состояния титанового сплава ВТ1-0 характерна достаточно однородная структура, средний размер зерен ~0,31 мкм, для сплава ВТ6 ~0,9 мкм. После одного импульса облучения в приповерхностном слое сплава ВТ1-0 (при  $j \sim 3 \text{ Дж/см}^2$ ) наблюдается рост зерен в поперечном направлении до 0,54 мкм, а у сплава ВТ6 ( $j \sim 1 \text{ Дж/см}^2$ ) размер зерна уменьшается до ~ 0,54 мкм. После воздействия 50 импульсов средний размер зерна в приповерхностном слое достигает ~2,2 мкм для сплава ВТ1-0 и ~1,6 мкм для ВТ6. Стоит отметить, что для обоих сплавов уже после воздействия 1 импульса мощного ионного пучка формируется достаточно однородная зеренная структура с равноосными зернами.

Ключевые слова: титановые сплавы, мощные ионные пучки, кратеры.

Жидков М.В. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. Центра наноструктурных материалов и нанотехнологий НИУ «БелГУ» (308034, Белгород, ул. Королева, 2a, к. 6). E-mail: zhidkov@bsu.edu.ru.

Лигачев А.Е. – докт. физ.-мат. наук, проф., вед. науч. сотр. лаборатории электрофизических исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (119991, Москва, ул. Вавилова, 38). E-mail: carbin@yandex.ru.

Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологий НИУ «БелГУ» на базе Научного центра РАН в г. Черноголовке, зав. лабораторией Института проблем химической физики РАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. акад. Семенова, 1). E-mail: kolobov@\_bsu.edu.ru.

Потемкин Г.В. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. Института физики высоких технологий Томского политехнического университета (634050, г. Томск, ул. Ленина, 2а). E-mail: ep.gvp@yandex.ru.

Ремнев Г.Е. – докт. техн. наук, проф., зав. лабораторией Института физики высоких технологий Томского политехнического университета. E-mail: remnev06@mail.ru.

**Для цитирования:** *Жидков М.В., Лигачев А.Е., Колобов Ю.Р., Потемкин Г.В., Ремнев Г.Е.* Влияние мощных ионных пучков на топографию поверхности и структуру приповерхностного слоя субмикрокристаллических титановых сплавов. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2018. No. 4. C. 82–91. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-82-91.

#### Zhidkov M.V., Ligachev A.E., Kolobov Yu.R., Potemkin G.V., Remnev G.E. Effect of high-power ion beams on the surface topography and structure of submicrocrystalline titanium alloy subsurface layers

The study covers the topography and structural phase state of VT1-0 and VT6 submicrocrystalline titanium alloy subsurface layers irradiated by high power pulsed carbon ion beams (ion energy is 250 keV, pulse duration is ~100 ns, pulse current density is 150–200 A/cm<sup>2</sup>; surface energy density of a single pulse is  $j \sim 3 J/cm^2$  when irradiating VT1-0 titanium alloy samples and  $j \sim 1 J/cm^2$  when processing VT6 titanium alloy samples; pulse number is 1, 5, 10, and 50). The surface of samples was subjected

to preliminary mechanical grinding and polishing before irradiation. It was shown that surface defects are formed on the surface of the alloys after irradiation, namely craters of different shapes and geometries with a diameter from fractions of a micron to  $80-100 \mu m$ . At the same time, the grain structure in the subsurface layer becomes more homogeneous in terms of grain size and equiaxial properties. The initial state of titanium alloys is characterized by a fairly homogeneous structure with an average grain size of ~0,31  $\mu m$  for VT1-0 and ~0,9  $\mu m$  for VT6. After one irradiation pulse, grain growth to 0,54  $\mu m$  in the transverse direction is observed in the subsurface layer of the VT1-0 alloy ( $j \sim 3 J/cm^2$ ), while grain size decreases to ~ 0,54  $\mu m$  in the VT6 alloy ( $j \sim 1 J/cm^2$ ). After 50 pulses, the average grain size in the subsurface layer reaches ~2,2  $\mu m$  for the VT1-0 alloy and ~1,6  $\mu m$  for VT6. It should be noted that a rather uniform structure with equiaxed grains is formed as early as after treating with 1 high power ion beam pulse.

Keywords: titanium alloys, high power ion beams, craters.

**Zhidkov M.V.** – Cand. Sci. (Tech.), junior researcher of the Centre «Nanostructural materials and nanotechnology», Belgorod State National Research University (308034, Russia, Belgorod, Korolev str., 2a, build. 6). E-mail: zhidkov@bsu.edu.ru.

Ligachev A.E. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., leading researcher of the Laboratory of electrophysical investigations, Prokhorov General Physics Institute Russian Academy of Sciences (119991, Russia, Moscow, Vavilov str., 38). E-mail: carbin@yandex.ru.

**Kolobov Yu.R.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., head of the Department of the nanomaterials and nanotechnologies of the Belgorod State National Research University on the basis of the Scientific Centre of Russian Academy of Sciences (RAS) in Chernogolovka, head of the Laboratory of the physico-chemical engineering of composite materials of the Institute of Problems of Chemical Physics of RAS (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academican Semenov pr., 1). E-mail: kolobov@ bsu.edu.ru.

**Potemkin G.V.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher, Institute of High Physics Technologies of Tomsk Polytechnic University (634050, Russia, Tomsk, Lenin str., 2a). E-mail: ep.gvp@yandex.ru.

**Remnev G.E.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Laboratory, Institute of High Physics Technologies of Tomsk Polytechnic University. E-mail: remnev06@mail.ru.

**Citation:** *Zhidkov M.V., Ligachev A.E., Kolobov Yu.R., Potemkin G.V., Remnev G.E.* Effect of high-power ion beams on the surface topography and structure of submicrocrystalline titanium alloy subsurface layers. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2018. No. 4. P. 82–91 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-82-91.

## Введение

Титан и его сплавы к настоящему времени являются одними из важнейших конструкционных и функциональных материалов. Широкое распространение титановых сплавов в авиации, судостроении, химической промышленности и медицине обусловлено выгодным сочетанием высоких механических свойств и малого удельного веса, а также высокой коррозионной стойкостью. Тем не менее ответственные сферы применения титановых сплавов требуют дальнейшего повышения их эксплуатационных характеристик. Известно, что эксплуатационные свойства изделий из металлических материалов, в том числе титана и его сплавов, во многом определяются качеством обработки их поверхности и состоянием приповерхностных слоев. Одним из перспективных направлений в области создания новых технологий обработки материалов является поверхностная модификация металлов и сплавов мощными импульсными пучками ускоренных ионов (МИП) [1-3].

Изучение взаимодействия мощных импульсных пучков заряженных частиц с металлическими материалами имеет давнюю историю. Пионерские исследования по обработке инструментальных сплавов мощным импульсным пучком ионов углерода (ускоритель «ТОНУС») были выполнены

в 1981 г. в НИИ ядерной физики при Томском политехническом институте [1, 2]. Тогда в качестве мишени была выбрана инструментальная сталь Р6М9. Далее были начаты эксперименты по облучению как чистых металлов — бериллия, армко-железа, меди электролитической чистоты, титана, монокристаллов алюминия, так и сталей различных марок, а также твердых сплавов [3-6]. Целью этих исследований являлось изучение возможности технологического применения мощных импульсных пучков электронов и ионов для изменения не только структурно-фазового состояния поверхности и приповерхностного слоя, но и физико-механических и физико-химических свойств изделий из металлов и сплавов. В последующих работах как отечественных, так и зарубежных ученых были продолжены эксперименты по исследованию процессов, связанных с перестройкой структуры, физико-химическими превращениями и изменением топографии поверхности и приповерхностных слоев материалов после воздействия МИП, а также показана возможность улучшения комплекса эксплуатационных характеристик различных металлов и сплавов после такой поверхностной обработки [7-14]. Несмотря на продолжающееся активное развитие этого направления,

на сегодняшний день многие фундаментальные вопросы взаимодействия МИП с металлическими материалами остаются недостаточно изученными. В частности, важным вопросом является установление механизма образования микрократеров на поверхности металлических и полупроводниковых материалов, который до сих пор не ясен и детально экспериментально не исследован. Также практически не изучены особенности влияния наносекундных импульсных МИП на поверхностные и приповерхностные слои субмикрокристаллических и наноструктурированных металлов и сплавов, которые, как известно, обладают низкой термической стабильностью структуры и свойств.

Целью данной работы являлось исследование особенностей изменения топографии поверхности и структуры приповерхностных слоев титановых субмикрокристаллических сплавов после воздействия мощного импульсного ионного пучка.

# Материал и методы исследования

Для исследования были выбраны субмикрокристаллические (СМК) титановые сплавы ВТ1-0 и ВТ6, полученные сочетанием методов продольной и поперечно-винтовой прокаток. Поверхность образцов перед облучением предварительно подвергали механической шлифовке и полировке до «зеркального блеска» на установке «LaboPol-5» (Struers, Дания) с применением абразивной бумаги и алмазных суспензий.

Облучение мощным импульсным ионным пучком (МИП), состоящим из ионов углерода и примеси ионов водорода, проводили на технологическом ускорителе ТЕМП в фокусирующей геометрии полоскового диода (Томский политехнический университет) при следующих режимах: энергия ионов — 250 кэВ, длительность импульса ~100 нс на полувысоте, плотность тока в импульсе — 150÷ 200 А/см<sup>2</sup> (плотность тока в рабочей области пучка изменялась сравнительно слабо — в пределах 20 %; на расстоянии >2 см от центра пучка спад плотности тока происходил более резко). Давление остаточных газов внутри камеры находилось в пределах (3÷4)·10<sup>-4</sup> мм рт. ст. Значение поверхностной плотности энергии одиночного импульса составляло *j* ~ 3 Дж/см<sup>2</sup> при облучении образцов титанового сплава ВТ1-0 и  $j \sim 1 \text{ Дж/см}^2$  при обработке образцов титанового сплава ВТ6. Число импульсов равнялось 1, 5, 10 и 50. Стабильность режимов облучения от импульса к импульсу обуславливается

в основном разбросом ускоряющего напряжения на диоде и, соответственно, разбросом плотности ионного тока в магнитоизолированном диоде. В совокупности эти и, в меньшей степени, другие факторы определяют стабильность параметров плотности тока от импульса к импульсу в пределах +/- 10 %. Следует отметить, что применяемый в работе метод плазмообразования в диоде [1] не приводит к снижению плотности тока и ее разбросу с увеличением числа импульсов после серии тренировочных выстрелов.

Исследование топографии поверхности, структурно-фазового состояния и кристаллографической текстуры приповерхностных слоев титановых сплавов проводили с помощью растрового электронного микроскопа «Quanta 600» (FEI, Нидерланды), в том числе с использованием методики автоматического анализа картин дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ-анализ).

# Результаты и их обсуждение

После воздействия 1 импульса МИП на поверхности титановых сплавов формируются поверхностные дефекты типа кратеров различных форм и размеров (рис. 1). Так, на поверхности титанового сплава BT1-0 в основном преобладают одиночные одно- (рис. 1, б) и многокольцевые (рис. 1, в) кратеры, имеющие область «наплыва» расплавившегося материала в зоне воздействия МИП в виде кольца (выделено штриховой линией). Структура поверхности таких кратеров практически не отличается от структуры поверхности наплыва, при этом в центре кратера после воздействия МИП может образовываться как отверстие округлой формы (глубиной не более 100-200 нм), так и выступ (рис. 1, б-г). Кратеры могут накладываться друг на друга (рис. 1, г), при этом при многочисленном их наложении на поверхности сплава возникают протяженные поверхностные дефекты (рис. 1,  $\partial$ ), в центральной области которых обнаруживаются перемычки и частицы застывшей капельной фазы (рис. 1, е). Данные поверхностные дефекты могут располагаться в линию в виде строчек (рис. 2, а). Строчки из кратеров, как правило, совпадают с направлением деформации при получении материала и направлением шлифования и полирования на последней стадии подготовки образцов титановых сплавов перед их облучением МИП.

Для титанового сплава ВТ1-0 после воздействия 1 импульса МИП средний размер кратеров составляет ~50 мкм, а поверхностная плотность кратеров достигает ~  $2 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup>.

При облучении титанового сплава ВТ6 одним импульсом с плотностью энергии в пучке  $j \sim$  ~ 1 Дж/см<sup>2</sup> на поверхности образца образуются микрократеры (рис. 2,  $\delta$ ) с существенно меньшим средним размером (~8 мкм), при этом плотность кратеров на облученной поверхности составляет



**Рис. 1.** Полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) изображения кратеров, формирующихся на поверхности титанового сплава ВТ1-0 после воздействия 1 импульса МИП (*j* ~ 3 Дж/см<sup>2</sup>)

a — белыми стрелками показаны одиночные кратеры, черными — поверхностные дефекты, состоящие из нескольких кратеров;  $\delta$  — белой штриховой стрелкой отмечена зона «наплыва»;  $\delta$ , e — белой штриховой линией выделены кольца кратеров; d — белой штриховой стрелкой показана центральная область протяженного дефекта, состоящего из кратеров



Рис. 2. Поверхность сплава ВТ1-0 после воздействия (*j* ~ 3 Дж/см<sup>2</sup>) 1 импульса МИП (*a*) и РЭМ-изображение характерного микрократера, образовавшегося на поверхности титанового сплава ВТ6 после воздействия (*j* ~ 1 Дж/см<sup>2</sup>) 1 импульса МИП (*б*)

*а* – черными стрелками показана строчечность в расположении кратеров

~5·10<sup>4</sup> см<sup>-2</sup>. С увеличением числа импульсов до 5 и 10 средний размер кратеров и их поверхностная плотность возрастают (рис. 3, *a*, *б*), однако в случае 50 импульсов наблюдаемая поверхностная плотность кратеров существенно снижается (рис. 3, *e*) (до значения ~10<sup>3</sup> см<sup>-2</sup>).

У титанового сплава ВТ1-0, напротив, происходит уменьшение поверхностной плотности кратеров, а после воздействия 50 импульсов явные кратеры на поверхности не наблюдаются (рис. 3, *г*—*е*).

К настоящему времени существуют различные предположения о природе и механизмах образования кратеров. Согласно [15], вероятным механизмом их возникновения может являться наличие неоднородностей плотности пучка ионов в импульсе, в том числе в результате его расслоения или филаментации. Вследствие этого могут происходить локальное плавление, вскипание и испарение приповерхностного слоя материала. С увеличением плотности тока неоднородность плотности пучка ионов в импульсе повышается, что в свою очередь обуславливает рост плотности кратеров и их размеров [16-18]. Когда на облучаемую поверхность действует импульс заряженных частиц с плотностью мощности на поверхности выше 104 Вт/см<sup>2</sup>, то в зависимости от теплофизических свойств облучаемой мишени в месте облучения возможно образование расплава. Его характерное время существования сопоставимо с длительностью импульса излучения (для импульсов длительностью менее 1 мс), т.е. много меньше времени формирования кратеров. А когда облучение осуществляется серией последовательных импульсов, то на поверхности происходит «смывание» (частичное или полное) кратеров, появившихся под воздействием предыдущего импульса, за счет воздействия последующего импульса поколения (рис. 3, z—e).

Также образование кратеров может быть связано с присутствием газовых примесей в материале и выходом на расплавленную поверхность пузырьков газа [19, 20]. Но в нашем случае в исследованных образцах наличие крупной и мелкой пористости, заполненной газами, установлено не было и такой механизм формирования кратеров маловероятен, но в принципе возможен. Авторы работы [21] рассматривают также возможность влияния на процесс образования кратеров импульса отдачи, возникающего при локальном плавлении и испарении мишени. Такой механизм нельзя исключить, но строгим экспериментом он пока не подтвержден.



**Рис. 3.** РЭМ-изображения топографии поверхности титановых сплавов ВТ6 (*a*-*e*) и ВТ1-0 (*г*-*e*) после воздействия 5, 10 и 50 импульсов соответственно

В работе [18] для МИП предложена модель, в которой с использованием теоретических расчетов показано, что при плотности мощности в импульсе >10<sup>11</sup> Вт/м<sup>2</sup> кратеры могут формироваться за счет образования плазменного факела с последующим возникновением гравитационных волн и неустойчивости Рихтмайера—Мешкова границы «плазма—расплав». Такой механизм образования кратеров, несомненно, также имеет право на существование.

Авторы [22] провели экспериментальное исследование внутренней структуры кратера на поверхности стали с использованием метода приготовления тонких фольг ионным пучком (известная методика *cross-section*) и их изучением методами аналитической просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что приповерхностный слой кратера представлен вытянутыми по направлению к поверхности столбчатыми зернами со средним размером (длиной) ~2 мкм, при этом коэффициент неравноосности зерен ( $K_{\rm H3}$ ) снижается по мере смещения от периферийного кольца кратера к его центральной части. Характер сформированной структуры определенно свидетельствует о протекании процессов плавления и сверхбыстрой кристаллизации в тонком поверхностном слое облучаемого МИП материала в процессе образования кратера.

Кроме изменения топографии поверхности для титановых сплавов выявлено изменение структурного состояния приповерхностных слоев за счет облучения МИП. Для исходного субмикрокристаллического (СМК) состояния титанового сплава ВТ1-0 (рис. 4, *a*) характерна достаточно однородная структура с  $K_{\rm H3} \sim 2$ , средний поперечный размер зерен составляет ~0,31 мкм (рис. 4, *в*). Этот размер зерен для исходного СМК-состояния сплава ВТ6 (рис. 5, *a* и 4, *г*) составляет ~0,9 мкм при  $K_{\rm H3} \sim 1$ .

После облучения МИП с плотностью энергии 3 Дж/см<sup>2</sup> в приповерхностном слое образца сплава ВТ1-0 наблюдается рост зерен (рис. 5, *a*). Их средний размер в поперечном направлении составил ~0,54 мкм после одного импульса облучения



**Рис. 4.** Структура приповерхностных слоев титановых сплавов ВТ1-0 (*a*) и ВТ6 (*б*) в исходном состоянии (зеренная структура в цветовой гамме кристаллографического треугольника ГПУ-решетки титана по данным дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD-анализ)) и гистограммы распределения зерен по размерам для сплавов ВТ1-0 (*b*) и ВТ6 (*c*) в исходном состоянии

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2018

К 100-летию со дня рождения Г.В. Самсонова



**Рис. 5.** Структура приповерхностных слоев (РЭМ-изображения) и гистограммы распределения зерен по размерам для титановых сплавов ВТ1-0 (*a*-*e*) и ВТ6 (*c*-*e*) после воздействия 1 импульса МИП *a*, *c* – детектор обратно-рассеянных электронов; б, *d* – детектор вторичных электронов



**Рис. 6.** Структура приповерхностных слоев (РЭМ-изображения) и гистограммы распределения зерен по размерам для титановых сплавов ВТ1-0 (*a*–*e*) и ВТ6 (*c*–*e*) после воздействия 50 импульсов МИП *a*, *c* – детектор обратно-рассеянных электронов; *б*, *d* – детектор вторичных электронов

(рис. 5, *в*). После облучения одним импульсом МИП с  $j = 1 \text{ Дж/см}^2$  в приповерхностном слое образца ВТ6 размер зерна уменьшается до значения ~0,54 мкм (рис. 5, *е*—*е*). При этом, как видно на РЭМ-изображениях, сделанных в режиме рельефа, имеет место травление границ зерен и их отдельных граней.

После воздействия 50 импульсов (рис. 6) средний размер зерна в приповерхностном слое достигает ~2,2 мкм для сплава ВТ1-0 и ~1,6 мкм — для ВТ6. Стоит отметить, что для обоих сплавов уже после воздействия 1 импульса МИП формируется достаточно однородная зеренная структура с равноосными зернами.

В целом полученные результаты показывают, что возникающие при воздействии МИП тепловые и ударно-волновые процессы могут приводить к существенному изменению структуры поверхности и приповерхностных слоев (в том числе в материалах, предварительно подвергнутых обработке пластической деформацией) с формированием более однородной по размерам и степени равноосности зерен микроструктуры. Обработка МИП открывает перспективы для управляемой инженерии поверхности и формирования поверхностных ультрамелкозернистых (УМЗ), субмикрокристаллических (СМК) или наноструктурированных (НС) состояний с заданным размером зерна и улучшенными физико-химическими свойствами. Изменение топографии поверхности за счет такого воздействия, в частности формирование поверхностных дефектов, носит, скорее, нежелательный эффект, поскольку формируемые кратеры могут служить концентраторами напряжений на поверхности или потенциальными источниками ускоренной коррозии [15].

Стоит отметить, что для контролируемого формирования рельефа на поверхности материалов в СМК- и НС-состояниях с пониженной термической стабильностью в случае, когда требуется сохранить нерекристаллизованную микроструктуру приповерхностных слоев, наилучшим образом подходит лазерное воздействие ультракороткими (фемто- и наносекундной длительности) импульсами. Несмотря на то, что при воздействии таких импульсов могут достигаться колоссальные значения пиковой плотности мощности (например, в нашем эксперименте указанные величины составляют ~10<sup>7</sup> Вт/см<sup>2</sup> для МИП и  $10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup> для фемтосекундного лазерного облучения (ФЛО)), при такой длительности импульсов глубина зоны термического влияния чрезвычайно мала. В исследованиях, проведенных нами ранее на СМК-сплавах ВТ6 и ВТ1-0 при близких величинах плотностей энергий (~1 и 3 Дж/см<sup>2</sup>), после воздействия ФЛО зоны термического влияния в приповерхностных слоях обнаружено не было [23, 24].

# Выводы

1. Облучение поверхности титановых сплавов ВТ1-0 и ВТ6 мощным импульсным пучком ионов углерода приводит к формированию поверхностных дефектов в виде кратеров различных форм и геометрии диаметром от долей микрометра до 80—100 мкм.

2. Обработка МИП полученных воздействием пластической деформацией субмикрокристаллических титановых сплавов ВТ1-0 и ВТ6 вызывает существенное изменение структуры поверхности и приповерхностных слоев с формированием более однородной по размерам и степени равноосности зерен микроструктуры.

Работа выполнена по программе РАН «Фундаментальные основы импульсной сильноточной эмиссионной электроники» (облучение образцов МИП, исследования образцов методом РЭМ) и при поддержке государственного задания Министерства образования вузам № 3.3144.2017/4.6 (анализ зеренной структуры, сравнительное исследование зон термического влияния при МИП и ФЛО).

# Литература/References

 Логачев Е.И., Ремнев Г.Е., Усов Ю.П. Ускорение ионов из взрывоэмиссионной плазмы. Письма в ЖТФ. 1980. Т. 22. No. 6. С. 1404—1406.

Logachev E.I., Remnev G.E., Usov Yu.P. The acceleration of ions from an explosive-emission-plasma. *Pis'ma v ZhTF*. 1980. Vol. 22. No. 6. P. 1404–1406 (In Russ.).

 Диденко А.Н., Кузнецов Б.И., Ремнев Г.Е. Исследование влияния облучения сильноточными электронными и ионными пучками на поверхностные свойства инструментальных сталей. *Тез. докл. Всесоюз. конф.* по применению электронно-ионной технологии в народном хозяйстве. Тбилиси: НИИЭТ, 1981. С. 110—111. Didenko A.N., Kuznetsov B.I., Remnev G.E. Study of the influence of high-current electron and ion beams irradiation on the surface properties of tool steels. In: Theses of reports of the All-Union conference on the use of electron-ion technology in the national economy. Tbilisi: NIIET, 1981. P. 110—111 (In Russ.).  Диденко А.Н., Ремнев Г.Е., Лигачев А.Е. Процессы упрочнения и повышения эксплуатационных характеристик сплавов, облученных мощными ионными пучками. Тез. докл. VI Всесоюз. симп. по сильноточной импульсной электронике (Томск, 27—29 мая 1986 г.). Томск: Институт сильноточной электроники CO AH CCCP, 1986. С. 163—165.

Didenko A.N., Remnev G.E., Ligachev A.E. The processes of strengthening and improving the performance of alloys irradiated with powerful ion beams. In: Abstracts of the VI All-Union symposium on high-current electronics (Tomsk, 27–29 May 1986). Tomsk: Institute of high-current electronics SB USSR Academy of Sciences, 1986. P. 163–165 (In Russ.).

- Didenko A.N., Remnev G.E., Chistjakov S.A., Ligachev A.E. Deffinition of recoil pulse and removal of target mass under effect of high power beams (HPIB). In: Proc. 6-th Int. conf. of high-power particle beams (Kobe, Japan, 9– 12 June 1986). P. 77–81.
- Погребняк А.Д., Ремнев Г.Е., Чистяков С.А., Лигачев А.Е. Модификация свойств металлов под действием мощных ионных пучков. Изв. вузов. Физика. 1987. Т. 30. No. 1. С. 52—65.

*Pogrebnyak A.D., Remnev G.E., Chistyakov S.A., Ligachev A.E.* Modification of metal properties under the action of high-power ion beams. *Izvestiya vuzov. Fizika.* 1987. Vol. 30. No. 1. P. 52–65 (In Russ.).

- Pogrebnjak A.D., Remnev G.E., Kurakin I.B., Ligachev A.E. Structural, physical and chemical changes induced in metals and alloys exposed to high power ion beams. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* 1989. Vol. 36. Iss. 3. P. 286–305.
- Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1987. Didenko A.N., Ligachev A.E., Kurakin I.B. Effects of charged particle beams on the surface of metals and alloys. Moscow: Energoatomizdat, 1987 (In Russ.).
- Валеев А.Н., Погребняк А.Д., Плотников С.В. Радиационно-механические эффекты в твердых телах при облучении высокоинтенсивными импульсными электронными и ионными пучками. Усть-Каменогорск: ВКТУ, 1998.

Valeev A.N., Pogrebnyak A.D., Plotnikov S.V. Radiation-mechanical effects in solids under high-intensity pulsed electron and ion beams. Ust'-Kamenogorsk: VKTU, 1998 (In Russ.).

9. Шулов В.А., Ремнев Г.Е., Кащеев В.Н. Влияние ионно-лучевой обработки мощными импульсными пучками на физико-химическое состояние поверхностных слоев и усталостную прочность сплава ЭП718И. Физика и химия обраб. материалов. 1992. No. 6. P. 28—35.

Shulov V.A., Remnev G.E., Kashcheev V.N. Effect of ionbeam treatment with powerful pulsed beams on the physical and chemical state of the surface layers and the fatigue strength of the EP718I alloy. *Fizika i khimiya obrabotki materialov.* 1992. No. 6. P. 28–35 (In Russ.).

- Shulov V.A., Nochovnaya N.A., Remnev G.E., Pellerin F., Monge-Cadet P. High-power ion beam treatment application for properties modification of refractory alloys. Surf. Coat. Technol. 1998. Vol. 99. P. 74–81.
- Погребняк А.Д., Иванов Ю.Ф., Лебедь А.Г., Валяев А.Н., Рэнк Т., Томпсон М.О., Жао В. Результат воздействия интенсивного импульсного ионного пучка на свойства углеродистой и нержавеющей сталей. Металлофизика и новейшие технологии. 2000. Т. 22. No. 10. P. 18—24.

Pogrebnyak A.D., Ivanov Yu.F., Lebed' A.G., Valyaev A.N., Renk T., Tompson M.O., Zhao V. The result of intensive pulsed ion beam action on the properties of carbon and stainless steel. *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. 2000. Vol. 22. No. 10. P. 18–24 (In Russ.).

- Xian-xiu M., Sheng-zhi H., Teng-cai M., Ying-min W., Zhenmin L. Microstructure and wear resistance of high-speed steel treated with intense pulsed ion beam. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 2005. Vol. 239. P. 152–158.
- Mei X.X., Sun W.F., Hao S.Z., Ma T.C., Dong C. Surface modification of high-speed steel by intense pulsed ion beam irradiation. Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 201. P. 5072–5076.
- Wang X., Lei M.K., Zhang J.S. Surface modification of 316L stainless steel with high-intensity pulsed ion beams. Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 201. P. 5884–5890.
- 15. Погребняк А.Д., Кульментьева О.П. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия пучков частиц. Физическая инженерия поверхности. 2003. Т. 1. No. 2. С. 110—136. Pogrebnyak A.D., Kul'mentieva O.P. Structure-phase transformations in near-surface layers and properties of metal

materials after pulse influence of particle beams. *Fizi-cheskaya inzheneriya poverkhnosti*. 2003. Vol. 1. No. 2. P. 110–136 (In Russ.).

16. Анищик В.М., Углов В.В. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. Минск: Изд-во БГУ, 2003. Anishchik V.M., Uglov V.V. Modification of instrumental

materials by ion and plasma beams. Minsk: Izd-vo BGU, 2003 (In Russ.).

17. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Почивалов Ю.И., Овчин-

ников С.В., Ремнев Г.Е., Исаков И.Ф. Фазовоструктурное состояние поверхностного слоя металлических мишеней при воздействии мощных ионных пучков. Физика металлов и металловедение. 1996. Т. 81. No. 5. C. 118—127.

Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Remnev G.E. Features of the morphology, defect substructure, and phase composition of metal and alloy surfaces upon high-power ion beam irradiation. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol.185. P. 38–49.

 Volkov N.B., Maier A.E., Yalovets A.P. On the mechanism of cratering on solid surfaces exposed to an intense charged particle beam. *Techn. Phys. Russ. J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 47. No. 8. P. 968–977.

Бреховских В.Ф., Рыкалин Н.Н., Углов А.А. О возможном влиянии содержания газов в металлах на зону воздействия луча лазера. ДАН СССР. 1970. Т. 190. No. 5. C. 1059—1062.

*Brekhovskikh V.F., Rykalin N.N., Uglov A.A.* On the possible influence of gas content in metals on the laser beam area. *DAN SSSR*. 1970. Vol. 190. No. 5. P. 1059–1062 (In Russ.).

20. Demidov B.A., Efremov V.P., Ivkin M.V., Ivonin I.A., Petrov V.A., Fortov V.E. Determination of the dynamic characteristics of aerogels in the energy-release zone of a high-power electron beam. *Techn. Phys. Russ. J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 43. No. 10. P. 1239–1246.

- Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Remnev G.E. Features of the morphology, defect substructure, and phase composition of metal and alloy surfaces upon high-power ion beam irradiation. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 185. P. 38–49.
- Zhidkov M., Ligachev A.E., Potemkin G.V., Manokhin S.S., Remnev G.E., Kolobov Yu.R. Study of the structure of crater at the surface of 12Cr18Ni10Ti steel irradiated by high-power pulsed ion beam. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2018. Vol. 9. No. 3. P. 376–378.
- Kolobov Yu.R., Golosov E.V., Vershinina T.N., Zhidkov M.V., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Ligachev A.E. Structural transformation and residual stresses in surface layers of alpha plus beta titanium alloys nanotextured by femtosecond laser pulses. Appl. Phys. A. 2015. Vol. 119. Iss. 1. P. 241–247.
- Kolobov Yu.R., Zhidkov M.V., Golosov E.V., Vershinina T.N., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Ionin A.A., Ligachev A.E. Phase composition and structure of femtosecond laser produced oxide layer on VT6 alloy surface. Laser Phys. Lett. 2016. Vol. 1. No. 7. Paper. 076103.

**УДК** 621.9.048.4 : 621.793.18 : 620.17 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-92-103

# Гибридная технология осаждения твердых износостойких покрытий, сочетающая процессы электроискрового легирования, катодно-дугового испарения и магнетронного напыления

# © 2018 г. А.Н. Шевейко, К.А. Купцов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Е.А. Левашов, Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 09.08.18 г., подписана в печать 13.08.18 г.

Предложена оригинальная технология нанесения многослойных покрытий, совмещающая в одном вакуумном технологическом процессе электроискровое легирование (ЭИЛ), импульсное дуговое испарение (ИДИ) и магнетронное распыление (МР). Слои могут наноситься с использованием одного электродного материала при рабочих давлениях от 0,1 Па до атмосферного. Нижний ЭИЛ-слой обеспечивает повышение жесткости основы, идеальную адгезию и относительно большую (до 100 мкм) толщину покрытия. Верхний ИДИ- или МР-слой, толщиной до 10 мкм, определяет высокие механические и трибологические характеристики. Технология осаждения двухслойных ИДИ–ЭИЛ- и МР–ЭИЛ-покрытий апробирована на подложках из конструкционных и инструментальных сталей, титановых сплавов при использовании электродов из твердых сплавов (WC–Со, TiCNiAI) и углерода (малопористого графита).

*Ключевые слова:* электроискровое легирование, импульсное катодно-дуговое испарение, магнетронное напыление, покрытия, структура, свойства.

Шевейко А.Н. – науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: sheveyko@mail.ru.

Купцов К.А. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: koster\_koster@mail.ru.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

**Левашов Е.А.** – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, гл. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, проф. кафедры ПМиФП, зав. науч.-исслед. лабораторией «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

**Для цитирования:** Шевейко А.Н., Купцов К.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А., Штанский Д.В. Гибридная технология осаждения твердых износостойких покрытий, сочетающая процессы электроискрового легирования, катодно-дугового испарения и магнетронного напыления. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2018. No. 4. C. 92–103. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-92-103.

#### Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Hybrid technology combining electrospark alloying, cathodic arc evaporation and magnetron sputtering for hard wear-resistant coating deposition

The novel technology of multilayer coating deposition combining electric-spark alloying (ESA), pulsed arc evaporation (PAE), and magnetron sputtering (MS) in one vacuum process is presented. Layers can be deposited using a single electrode material at operating pressures from 0,1 Pa to atmospheric pressure. The lower ESA layer provides increased substrate toughness, perfect adhesion and a relatively high (up to 100  $\mu$ m) coating thickness. The upper PAE or MS layer up to 10  $\mu$ m in thickness provides high mechanical and tribological characteristics. The technology of double-layer PAE–ESA and MS–ESA coating deposition was tested on substrates made of structural and tool steels, titanium alloys using electrodes of cemented carbides (WC–Co, TiCNiAI) and carbon (low-porous graphite).

Keywords: electrospark alloying, pulse cathodic arc evaporation, magnetron sputtering, coatings, structure, properties.

**Sheveyko A.N.** – research scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: sheveyko@mail.ru.

**Kuptsov K.A.** – Cand. Sci. (Tech.), junior research scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: koster\_koster@mail.ru.

**Kiryukhantsev-Korneev Ph.V.** – Cand. Sci. (Tech.), leading research scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN, associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN, head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Shtansky D.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), principal scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN, prof. of the Department of PM&FC, head of the Research laboratory «Inorganic nanomaterials» of NUST «MISIS». E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

**Citation:** Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Levashov E.A., Shtansky D.V. Hybrid technology combining electrospark alloying, cathodic arc evaporation and magnetron sputtering for hard wear-resistant coating deposition. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2018. No. 4. P. 92–103 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-92-103.

## Введение

Одним из перспективных методов нанесения твердых износостойких покрытий является электроискровое легирование (ЭИЛ), которое позволяет получать покрытия большой толщины (десятки микрометров) с высокой адгезионной прочностью практически из любых электропроводящих материалов [1-5]. Метод основан на явлении электрической эрозии материалов при искровом разряде и преимущественного переноса продуктов эрозии с электрода на подложку. В результате локального плавления и химического взаимодействия расплава с материалом электрода, а также последующей быстрой закалки, образуется слой с заданными составом и структурой. Последовательное многократное сканирование поверхности изделия вращающимся или вибрирующим электродом позволяет сформировать покрытие с плавным градиентом состава от материала подложки к материалу электрода. К недостаткам технологии ЭИЛ можно отнести повышенную шероховатость поверхности и дефектность ЭИЛ-слоя [6, 7]. ЭИЛ-покрытия с улучшенными характеристиками могут быть получены при проведении обработки в вакууме [8-10]. В этом случае происходит подавление процессов окисления, повышается однородность покрытий и снижается дефектность сформированного слоя.

Возможности технологии ЭИЛ в вакууме для создания многослойных покрытий с улучшенным комплексом механических и трибологических характеристик существенно расширяются при ее объединении с технологией импульсного дугового испарения (ИДИ) [11, 12]. При проведении процесса нанесения покрытий в вакууме переход от ЭИЛ к ИДИ может быть обеспечен на одном электроде за счет снижения давления до 0,05—1,00 Па. Сканирование поверхности при небольшом расстоянии от электрода до подложки дает возможность наносить покрытия с большей скоростью на локальные участки изделия. Относительно большая толщина покрытий, получаемых по технологии ЭИЛ + ИДИ, является принципиальным преимуществом комбинированной технологии и позволяет заполнить ту нишу применения, где недостаточно толщины классических вакуумных покрытий. ЭИЛ-подслой предназначен, в первую очередь, для обеспечения идеальной адгезии (за счет локального плавления) и большой толщины покрытия (до 100 мкм). В то же время ЭИЛ-слой содержит значительную долю элементов подложки, что ограничивает возможности варьирования состава и свойств покрытия. Верхний слой, полученный по технологии ИДИ, толщиной до 10 мкм, определяет более высокие механические характеристики за счет отсутствия в составе элементов подложки и возможности включения в состав покрытия элементов реакционных газов — азота и углерода.

Формирование ЭИЛ-подслоя может также улучшить адгезионную прочность покрытий, получаемых методом магнетронного распыления (МР). Известно, что МР-покрытия часто имеют низкую адгезионную прочность, причем повышение толщины покрытия, как правило, приводит к ее снижению вследствие возрастания уровня напряжений [13, 14].

Целью данной работы являлась апробация гибридных технологий ЭИЛ—ИДИ и ЭИЛ—МР для получения твердых износостойких покрытий на различных подложках.

В качестве первого примера использования технологии ЭИЛ—ИДИ рассматривается система WC—Со-покрытие/Ті-подложка. Ожидается, что осаждение покрытия WC—Со позволит повысить износостойкость титановых сплавов, имеющих склонность к задирам при трении под нагрузкой [15]. Важной особенностью процесса легирования титана электродом на основе WC является протекание микрометаллургических процессов химического взаимодействия карбида вольфрама с титаном. Вольфрам при этом легирует титан, стабилизируя  $\beta$ -фазу, а углерод расходуется на образование карбида титана или твердого раствора титан-вольфрамового карбида [16—18]. Отметим, что часто наблюдаемое обезуглероживание в процессе ЭИЛ [19, 20] может быть компенсировано путем проведения процесса в этилене.

Модифицирование поверхности титановых сплавов можно проводить посредством диффузионного насыщения поверхности углеродом при реализации процесса в переходном искровом-дуговом процессе. Известны различные методы карбидизации и азотирования поверхности титановых сплавов. Например, активированное плазмой диффузионное насыщение [21] позволяет получить модифицированный слой толщиной до 100 мкм. Однако высокие температуры насыщения (до 800 °C) ограничивают область применения данной технологии. Часто технологическим ограничением классических СVD-процессов является слишком высокая концентрация подаваемых к поверхности элементов, которая напрямую связана с рабочим давлением в вакуумной камере. Например, попытка азотирования титана в тлеющем разряде при давлении 10 Па приводит к блокированию диффузии азота образующимся слоем нитрида титана, а попытка снизить давление гасит тлеющий разряд. Предлагаемое использование в разрабатываемой технологии (второй пример рассмотрения) сначала искрового, а затем дугового разряда при давлении 0,1-1,0 Па обеспечит необходимое уменьшение концентрации насыщающего компонента при одновременном увеличении плотности плазмы.

Отметим основные преимущества технологии ЭИЛ в вакууме при реализации комбинированной искровой-дуговой обработки. Во-первых, насыщение титана становится возможным не только путем твердофазной диффузии через поверхность, контактирующую с углеродсодержащей плазмой, но и путем объемной реакции взаимодействия расплава титана с механически перенесенными частицами графитового электрода. Во вторых, при давлении от 0,1 до 10 Па может быть реализован смешанный искровой-дуговой режим переноса, при котором первичный искровой пробой приводит к формированию дугового разряда. Импульсный дуговой разряд обеспечивает высокую плотность плазмы не только в небольшой искровой лунке, но и на значительно большей площади порядка 1 см<sup>2</sup>. При катодной полярности электрода распыление графитового электрода в дуговой фазе процесса позволит сформировать на поверхности ЭИЛ-покрытия слой на основе углерода.

В качестве третьего примера гибридной технологии рассмотрено последовательное нанесение методом ЭИЛ—МР двухслойных покрытий TiCNiAl на подложку из стали 40Х. Нанесение подслоя методом ЭИЛ позволит сформировать структуру, состоящую из твердого раствора хрома и никеля в железе, упрочненную частицами карбида титана, что существенно повысит износостойкость материала. Верхний МР-слой на основе карбидных и интерметаллидных фаз обеспечит снижение плотности дефектов и повышение твердости и износостойкость покрытия.

#### Методика эксперимента

Для нанесения покрытий по гибридной технологии применялась вакуумная установка колпачного типа УВН-2М, в камере которой находился рабочий модуль на базе трехкоординатного гравировально-фрезерного станка, приспособленного для работы в вакууме. Вместо шпинделя в станок был установлен узел вращения ЭИЛ-электрода. Узел состоит из электромотора, изолированного щеточного блока подачи тока к вращающемуся электроду, держателя электрода (рис. 1) и имеет возможность перемещения по осям X, Y и Z с различными вариантами и количеством шагов сканирования поверхности. Также в камере установлен узел ИДИ, оснащенный катодом из наносимого материала, анодом в форме металлического кольца и электродом поджига. Энергия дугового разряда накапливается в батарее конденсаторов емкостью 2000 мкФ, частота поджигающих импульсов составляла 50 Гц. При ИДИ на подложку первые 2 мин подавалось анодное напряжение для нагрева за счет оттягивания электронов плазмы, а затем в течение 1 мин — катодное напряжение для ионной очистки. В единой установке осуществлялось осаждение покрытий методом МР при распылении планарной мишени-катода диаметром 120 мм (рис. 1).

Покрытия WC—Со наносились с помощью электрода из твердого сплава BK6 на подложку из титана BT1-0. ЭИЛ-процесс проводился в аргоне при давлении 5 Па. Затем ИДИ-слой осаждался с

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия



**Рис. 1.** Схема нанесения покрытий в гибридной установке, совмещающей узлы ЭИЛ, ИДИ и МР *1* – электрод из наносимого материала; *2* – щеточный узел; *3* – мотор; *4* – электрод поджига; *5* – анод; *6* – подложка-деталь

использованием отдельного испарителя с катодом того же состава при позиционировании подложки под ним на расстоянии 3 см. Давление в камере во время ИДИ-процесса составляло 0,5 Па. В процессе осаждения покрытия с целью формирования функционально-градиентных слоев с различным содержанием углерода менялась газовая среда с Ar на C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Параметры осаждения покрытий методами ИДИ—ЭИЛ и МР—ЭИЛ, а также однослойных покрытий ЭИЛ, ИДИ и МР представлены в табл. 1.

Обработка титана электродом из малопористого графита (МПГ) проводилась при давлении 5— 7 Па в среде  $C_2H_4$ . Напряжение между поверхностью и электродом составляло 200 В, что позволяло реализовать смешанный искровой-дуговой режим переноса. Для того чтобы искровой пробой обеспечивал поджиг дугового разряда, поддерживалась минимальная дистанция от электрода до поверхности (режим касания электродом подложки). В этом случае для реализации дугового режима не требовались электрод поджига и отдельный анод, и оба слоя покрытия были сформированы с использованием единого модуля вращающегося электрода. При осаждении углерода на поверхность в дуговой фазе процесса электрод являлся катодом. На стадии дугового осаждения, когда электрод выполнял роль анода, осуществлялись ионное травление и плазменная активация для эффективного диффузионного насыщения поверхности углеродом, но без осаждения углеродного слоя.

Покрытия состава TiCNiAl формировали на подложки из стали 40Х, закаленной до твердости 55 HRC. Нижний ЭИЛ-слой наносили в аргоне при атмосферном давлении с применением электрода состава, мас.%: 80TiC + 20Ni. Верхний MP-слой получали путем распыления катода TiC—NiAl (Ti—16C—14Ni—6Al) в аргоне при давлении 0,2 Па. Поверхности отдельной группы образцов после нанесения ЭИЛ-покрытия полировали до шероховатости  $R_a = 0,1$  мкм, а затем наносили MP-покрытие.

Микроструктуру покрытий исследовали с применением методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на приборе «S-3400N Hitachi» с приставкой «Noran» (Thermo Scientific). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра «D8 Advance» (Bruker) с монохроматическим Cu $K_{\alpha}$ -излучением. Распределение элементов по толщине покрытий определяли ме-

	ЛИЄ										
Покрытие	атие Напряжение, Ток В А		Частота, Гц	Длите. м	льность, икс	Давл І	ление, Па	Про тел ми	оизводи- ьность, ин/см <sup>2</sup>	- И	Энергия мпульса, Дж
WC-Co	20	150	300		80		5		5		0,05
TiC/C	200	~300	100		35		5		5		1
TiCNiAl	20	120	640		20	1	10 <sup>5</sup>		3		0,015
					ИДИ						
Покрытие	Дистанция, мм	Напряжение, В	Ток импульса А		Частот Гц	ra,	Напряжение смещения, В		ие , В	Энерг	ия импульса, Дж
WC-Co	30	110	~25	0	50			-100	·		10
TiC/C	_	_	_		_			_			_
TiCNiAl	—	_	_		_		_				_
	МР										
Покрытие	Дистанция, ми	и Напряже	ение, В	To	ок, А	y.	астота,	Гц	Напряж	кение	смещения, В
WC-Co	_	_			_		_	·		_	
TiC/C	_	-			_		_		_		
TiCNiAl	80	50	0		2		0		-250		

Таблица 1. Параметры нанесения покрытий

тодом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на спектрометре «Profiler 2» (Horiba JY). Для оценки механических свойств покрытий применяли нанотвердомер (CSM Instruments). Трибологические испытания покрытий осуществляли на автоматизированной машине трения (CSM Instruments) с использованием контртела в виде шарика из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC-Co или стали 440С (аналог 95Х18) диаметром 6 мм при линейной скорости 10 см/с. Профиль дорожек износа измеряли посредством оптического профилометра «Wyko-1100NT» (Veeco). Износостойкость в условиях ударно-динамического воздействия исследовали с помощью импакт-тестера «CemeCon», контртелом служил шарик диаметром 5 мм из твердого сплава WC-Co, количество циклов и нагрузка составляли 10<sup>5</sup> и 500 Н соответственно.

# Результаты и их обсуждение

#### Покрытия WC—Со на титановой подложке

Микрофотографии поперечных шлифов покрытий WC—Со на титановой подложке, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рис. 2. Можно идентифицировать несколько характерных слоев. Нижний ЭИЛ-слой толщиной ~40 мкм сфор-

96

мирован в результате многократных наложений участков кристаллизации расплава титана в лунках электроискровых пробоев (рис. 2, *a*). В объеме ЭИЛ-покрытия наблюдаются равномерно распределенные карбидные включения с характерным размером менее 1 мкм. По данным ЭДС и ОЭСТР, основным элементом ЭИЛ-покрытия является титан (74 ат.%), тогда как содержание вольфрама не превышает 8 ат.%. Результаты РФА позволили установить фазовый состав покрытия: *a*-Ti (A3) — 7 οδ.%, β-Ti (A2) – 69 οδ.%, WC<sub>(1-x)</sub> (B1) – 24 οδ.%. Учитывая, что содержание углерода в ЭИЛ-слое составляет 15 ат.%, возможно образование сложного титановольфрамового карбида (Ti,W)C [18]. На границе раздела ЭИЛ- и ИДИ-слоев формируется слой с наноразмерной структурой (рис. 2, г), толщина которого составляет ~30 нм, а размер кристаллитов не превышает 5 нм. Этот промежуточный слой образуется в первые минуты осаждения ИДИ-слоя, когда нагрев и ионная обработка поверхности активируют диффузионные процессы на поверхности ЭИЛ-слоя. Можно предположить, что формирование этого тонкого функционально-градиентного слоя на границе раздела слоев ЭИЛ и ИДИ способствует росту прочности сцепления покрытия с подложкой.

Верхнее ИДИ-покрытие, полученное в различных средах (Аг и С<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), состоит из двух слоев Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия



**Рис. 2.** СЭМ-микрофотографии поперечных шлифов (*a*, *б*) и данные ПЭМ высокого разрешения (*в*, *г*) покрытий WC–Co

Элементный состав отдельных слоев, определенный методами ОЭСТР и ЭДС, показан на панели (б) в виде формулы

(рис. 2, б), отличающихся содержанием углерода. При одинаковом времени осаждения толщина верхнего слоя оказалась меньше, что свидетельствует о меньшей скорости распыления WC-Со-электрода в этилене по сравнению с аргоном. Послойный элементный анализ ИДИ-слоя методом ОЭСТР показал присутствие большого количества углерода (состав слоя можно выразить формулой W<sub>18</sub>C<sub>79</sub>Co<sub>3</sub>). РФЭС-анализ, проведенный после травления кластерами аргона в течение 30 мин, также подтвердил высокое содержание углерода. Состав ИДИ-слоя, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), можно условно выразить формулой W<sub>11</sub>C<sub>86</sub>Co<sub>3</sub>. Разложение РФЭС-пика углерода на составляющие sp<sup>2</sup> и sp<sup>3</sup> позволило оценить долю sp<sup>3</sup>-связей на уровне 25 %.

По данным РФА, структура ИДИ-слоя является рентгеноаморфной, хотя на фоне широких максимумов наблюдались пики низкой интенсивности, соответствующие кубическому нестехиометрическому карбиду  $WC_{(1-x)}$ . На полученном посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изображении высокого разрешения можно выделить отдельные кристаллиты размером не более 3 нм (рис. 2,  $\theta$ ). Отметим, что о формировании карбида WC<sub>(1-x)</sub> с нанокристаллической или аморфной структурой при дуговом распылении электрода WC сообщалось ранее [22].

Результаты исследования твердости и износостойкости многослойного покрытия приведены на рис. 3. Наблюдается постепенное увеличение твердости от 3 ГПа (подложка Ті) до 20 ГПа (верхний ИДИ-слой), соответствующее повышению объемной доли карбидной фазы и снижению доли свободного титана. Максимальная твердость ЭИЛ-слоя составляет 13 ГПа. Твердость ИДИ-слоя измерялась сверху и поэтому является усредненной для обоих ИДИ-слоев. Отметим достаточно плавное изменение модуля упругости при переходе между слоями покрытия, что обеспечивает уменьшение внутренних напряжений.

Результаты трибологических испытаний приведены на рис. 3, б. Однослойное ЭИЛ-покрытие



Рис. 3. Твердость (H), модуль упругости (E) (a) и коэффициент трения ( $K_{T}$ ) ( $\delta$ ) покрытий WC–Co

показало коэффициент трения  $K_{\rm T} > 0.8$ . Поэтому, несмотря на большую толщину и относительно высокую твердость, покрытие быстро изнашивалось. Это во многом связано с высокой объемной долей титана в составе ЭИЛ-слоя. ИДИ-покрытие продемонстрировало низкий К<sub>т</sub>, однако полностью износилось на дистанции 900 м (см. рис. 3, б). В то же время комбинация ЭИЛ- и ИДИ-слоев позволила не только дополнительно снизить коэффициент трения покрытия и увеличить его долговечность, но и вдвое повысить нагрузку на контртело, при которой полного износа покрытия не наблюдалось на дистанции 1 км. Скорость износа покрытия составила 1,4·10<sup>-7</sup> мм<sup>3</sup>/(Н·м), что является достаточно низким значением для большинства твердых покрытий.

Таким образом, применение комбинированной ЭИЛ+ИДИ-технологии позволило одновременно реализовать несколько способов упрочнения поверхности титанового сплава:

а) ЭИЛ-легирование слоя α-титана вольфрамом
 и кобальтом со стабилизацией β-фазы;

б) дисперсионное упрочнение ЭИЛ-слоя за счет присутствия первичных карбидов вольфрама из электрода, не успевших прореагировать с титаном, а также выделения из расплава вторичных карбидов титана и вольфрама;

в) закалка и быстрая кристаллизация ЭИЛ-слоя;

г) образование наноструктурного пограничного слоя ЭИЛ/ИДИ в результате реакционной диффузии и химического взаимодействия с элементами ИДИ-покрытия;

д) формирование функционально-градиентного ИДИ-покрытия с верхним слоем с высоким содержанием углерода, обеспечивающим низкий коэффициент трения.

# Покрытия ТіС/С на титановой подложке

Переход от искрового разряда, реализуемого при низких напряжениях, к дуговому разряду в вакууме при повышении напряжения до 200 В позволил получить двухслойные покрытия TiC/C. Главное отличие технологии создания этого типа покрытий состоит в том, что процессы ЭИЛ и ИДИ осуществляются во времени не последовательно, а параллельно. Часть подаваемых электрических импульсов может быть реализована в искровом пробое, а часть — при дуговом распылении того же электрода. Режим ЭИЛ обеспечивается при контакте электрода с поверхностью, а при появлении зазора между электродом и подложкой наблюдается дуговой разряд. В этом случае первичный искровой пробой является инициатором дугового разряда, а контактного переноса материала в эрозионной лунке не происходит. Соотношение импульсов в искровом и дуговом процессах зависит от таких технологических параметров, как напряжение, скорость сканирования и частота вращения электрода, нагрузка на электрод. С учетом того, что над каждым участком обрабатываемой поверхности электрод проходит не менее 10 раз, в эрозионные лунки попадает материал, ранее сформированный на поверхности при дуговом процессе.

Структура ЭИЛ-покрытия на титановой подложке, полученного при анодной полярности графитового электрода, представлена на рис. 4, *а.* Видно, что образовалось двухслойное покрытие, в котором нижний слой состоит из смеси зерен титана с дендритной структурой, сформировавшейся в результате кристаллизации локальных зон плавления после искровых пробоев, и мелкодисперсных карбидов титана. Образование карбидов размером порядка 1 мкм обусловлено химической реакцией титана с попадающим в расплав углеродом из электрода. Наиболее интересной является структура верхнего слоя покрытия, которая почти целиком состоит из зерен карбида титана. Образование карбида титана связано с реакционной диффузией углерода, активированной плазмой, в расположенные ниже слои покрытия. Доставка углерода осуществляется путем искрового переноса с электрода в процессе дугового разряда в этилене. Дуговой разряд при анодной полярности электрода распыляет поверхность подложки, приводя к ее активации. Поскольку скорость дугового распыления существенно ниже скорости искрового переноса, то происходит постепенный рост карбидного слоя.

При ЭИЛ, когда электрод являлся катодом, полученные результаты отличались от представлен-

ных выше. В этом случае после искрового пробоя под торцом электрода на его боковой поверхности формируется катодное пятно и происходит дуговой разряд, а катодное пятно перемещается вверх по электроду. Длина трека катодного пятна на боковой поверхности электрода при длительности 35 мкс не превышает 3 мм. Именно во время дуговой фазы процесса на поверхность подложки переносится значительная доля углерода. Этот углерод успевает сформировать верхний слой покрытия, отсутствующий при ЭИЛ-обработке при атмосферном давлении или обратной полярности разряда в вакууме. На поперечном шлифе покрытия наблюдаются несколько характерных структурных зон различного состава (рис. 4, б-г). Основным отличием от покрытия, полученного при анодной полярности, является то, что верхний слой состоит из углерода, осажденного из плазмы дугового разряда (рис. 4, б, в). Общая толщина данного слоя составляет 10-15 мкм, а толщина отдельных составляющих его подслоев, осажденных в процессе единичных разрядов, не превышает 200 нм (рис. 4, в). Также в этом слое присутствуют



**Рис. 4.** Структура покрытий TiC/C, осажденных на титановый сплав BT1-0, при анодной (*a*) и катодной (*б*, *в*, *г*) полярности графитового электрода

мелкие частички карбида титана с характерным размером 10—100 нм. Их формирование связано с дуговым распылением титана, попадающего на графитовый электрод при ЭИЛ, и протеканием химического взаимодействия титана с углеродом.

Под углеродным слоем расположено ЭИЛ-покрытие, структура которого состоит из различных зон. Первый тип структуры (рис. 4, б, зона I) представляет собой смесь микронных зерен карбида титана и избыточного титана. Карбид титана образуется в результате протекания экзотермической реакции между титаном и углеродом, перенесенным с электрода в расплав эрозионной лунки во время искрового пробоя. Второй тип структуры представлен областями, содержащими помимо титана и зерен карбида титана избыточный углерод (рис. 4, б, зона ІІ; 4, г). Пластинчатая форма углеродных включений сходна со слоистой структурой верхнего углеродного слоя, что свидетельствует о попадании фрагментов углеродного слоя в расплав эрозионной лунки при очередном искровом пробое. В пользу этого предположения свидетельствует отсутствие углеродных включений в составе покрытия, полученного при обратной полярности, когда верхний углеродный слой отсутствовал. Третья структурная составляющая (рис. 4, б, зона III) представлена зернами карбида титана размером более 5 мкм, примыкающими к области с избыточным углеродом. В отличие от второго слоя, в третьей зоне избыточный углерод полностью прореагировал с титаном с образованием карбидов титана различной стехиометрии.

Результаты трибологических испытаний покрытий ТіС/С, в сравнении с Ті-подложкой, приведены на рис. 5. Наличие верхнего углеродного слоя обеспечивает минимальный коэффициент трения, не превышающий 0,2. Более высокие значения К<sub>т</sub> по сравнению с углеродными покрытиями (DLC) [23] можно объяснить наличием карбида титана, а также повышенной шероховатостью покрытия. Отсутствие углеродного слоя на поверхности покрытия, полученного при анодной полярности электрода, приводит к увеличению *К*<sub>т</sub> до 0,3. Методом оптической профилометрии не удалось точно измерить глубину дорожек износа, поскольку шероховатость покрытия ( $R_a = 3$  мкм) оказалась выше глубины износа (<1 мкм). Для сравнения, глубина дорожки износа титана BT1-0 при пробеге 150 м составила 70 мкм, а ширина — 1,2 мм.



**Рис. 5.** Коэффициент трения титановой подложки и покрытий, полученных при анодной (*1*) и катодной (*2*) полярности электрода (контртело WC–Co, нагрузка 5H)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что оба типа покрытий TiC/C представляют практический интерес в задачах упрочнения поверхности титановых сплавов. Покрытие с верхним углеродным слоем и свободным углеродом в объеме имеет лучшие трибологические характеристики при комнатной температуре. Покрытие с верхним карбидным слоем, полученное при анодной полярности электрода, может найти применение, например, в сочетании с жидкой смазкой, удерживаемой в порах и микротрещинах покрытия.

#### Покрытия Ti—C—Ni—AI на стальной подложке

Перспективной разновидностью гибридной технологии является сочетание методов ЭИЛ и MP. Основные преимущества тонких MP-покрытий могут нивелироваться высокой шероховатостью ЭИЛ-подслоя, что приводит к ухудшению трибологических характеристик пар трения. Этот недостаток может быть устранен путем шлифовки промежуточного электроискрового слоя перед нанесением MP-покрытия.

Структура двухслойного МР—ЭИЛ-покрытия, полученного с использованием электродов TiC— Ni (ЭИЛ) и TiC—NiAl (МР), приведена на рис. 6, *a*. На СЭМ-изображении поперечного сечения образца можно наблюдать два слоя. Несмотря на то, что ЭИЛ-подслой имеет высокую сплошность, тем не менее в нем отмечаются микропоры размером 0,3—0,5 мкм. По данным РФА, ЭИЛ-подслой толщиной 10 мкм состоит из трех фаз: ОЦК Fe, ГЦК FeNi и ГЦК TiC<sub>x</sub>. Поскольку в процессе ЭИЛ в зо-



**Рис. 6.** СЭМ-микрофотография поперечного шлифа двухслойного МР–ЭИЛ-покрытия (*a*) с указанием составов подслоев (по данным ЭДС) и зависимость коэффициента трения покрытия от дистанции (*б*)

не локального плавления происходит интенсивное перемешивание материалов электрода и подложки, то покрытие содержит большое количество элементов подложки (Fe и Cr).

МР-покрытие толщиной 0,8 мкм имеет плотную и однородную структуру, в его составе отсутствуют элементы подложки. По данным РФА, основу покрытия составляет ГЦК-фаза (Ti,Al)С с параметром решетки 0,434—0,437 нм, а соотношение металлических и неметаллических элементов близко к стехиометрическому. Размер карбидных зерен, определенный с использованием формулы Шеррера, составил 4—6 нм.

Механические свойства отдельных слоев и двухслойных покрытий представлены в табл. 2. Покрытие, полученное методом ЭИЛ, имеет твердость H = 13 ГПа, модуль упругости E = 200 ГПа и упругое восстановление W = 45 %. Твердость стальной подложки (40Х), используемой в настоящей работе, составила 7 ГПа. Твердость МР-покрытия, нанесенного на стальную подложку без ЭИЛ-подслоя, составляла 34 ГПа, а на ЭИЛ-подслое — 29 ГПа. Небольшое уменьшение твердости объясняется снижением уровня напряжений при осаждении МР-покрытия на близкий по составу подслой.

На рис. 6, б приведена зависимость коэффициента трения ( $K_{\rm T}$ ) от дистанции при испытании покрытий шариком из стали 440С при нагрузке 1 Н. ЭИЛ-покрытие показало относительно стабильный  $K_{\rm T}$  со средним значением ~0,55. После приработки однослойное МР-покрытие имело  $K_{\rm T}$  ~ 0,25. Следует отметить, что значения  $K_{\rm T}$  двухслойных покрытий зависят от предварительной полировки ЭИЛ-подслоя. Высокая шероховатость подслоя  $(R_a = 8 \text{ мкм})$  привела к росту  $K_{\rm T}$  до 0,55. Это связано с образованием продуктов износа при истирании неровностей поверхности и их присутствием в зоне контакта трущихся пар. После полировки подслоя до  $R_a = 0,1$  мкм значение  $K_{\rm T}$  двухслойного покрытия уменьшилось до 0,24. Исследование поверхности образцов после трибологических испытаний с помощью РЭМ и оптической профилометрии не выявило заметного износа двухслойного МР— ЭИЛ-покрытия.

Результаты циклических, ударно-динамических испытаний покрытий приведены в табл. 2. Стойкость покрытий к ударным нагрузкам оценивалась по объему лунок износа (величина V в табл. 2) после  $10^5$  ударов при нагрузке 500 Н. Покрытие МР на стальной подложке показало минимальную стойкость из-за интенсивной пластической деформации подложки и отслоения покрытия в зоне деформации. Нанесение ЭИЛ-подслоя почти вдвое увеличило ударную стойкость, что связано с демпфирующей способностью твердого и относительно толстого подслоя.

Таблица 2. Механические и трибологические свойства покрытий

Покрытие	<i>Н</i> , ГПа	<i>Е</i> , ГПа	W, %	K <sub>T</sub>	<i>V</i> , 10 <sup>4</sup> мкм <sup>3</sup>
ЭИЛ	13	200	45	0,55	4,7
MP	34	320	77	0,25	9,5
МР-ЭИЛ	_	_	_	0,55	0,4
МР-ЭИЛ (полир.)	29	220	75	0,25	1,5

# Выводы

1. Предложены комбинированная технология и оборудование для осаждения многослойных покрытий, сочетающие в одном вакуумном технологическом цикле процессы электроискрового легирования (ЭИЛ), импульсного дугового испарения (ИДИ) и магнетронного распыления (МР). Апробация проведена на примере трех систем.

**2.** С использованием комбинированной технологии ЭИЛ + ИДИ на титановом сплаве BT-1 получены многослойные покрытия WC—Со толщиной более 40 мкм с твердостью 20 ГПа и высокой износостойкостью (скорость изнашивания в паре трения с контртелом из  $Al_2O_3$  при нагрузке 10 H составляла  $1,4\cdot10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/(H·м)).

3. Реализована технология карбидизации титанового сплава в плазме импульсной дуги. С помощью комбинированной технологии ЭИЛ + ИДИ с применением графитового электрода получены покрытия толщиной до 100 мкм с высоким содержанием карбидной фазы. В зависимости от полярности электрода верхний слой состоял либо из карбида титана, либо из осажденного из плазмы дугового разряда углерода. Покрытия показали коэффициент трения 0,2 и высокую износостойкость.

4. Двухслойные покрытия, полученные по комбинированной технологии МР + ЭИЛ с использованием электродов TiC—Ni (ЭИЛ), TiC— NiAl (МР), по сравнению с отдельно взятыми МР- и ЭИЛ-покрытиями, показали улучшенные трибологические характеристики, высокую стойкость к циклическим, ударно-динамическим нагрузкам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 15-19-00203-П).

# Литература/References

- He P., Qian Y.Y., Chang Z.L., Wang. R.J. Adhesion behavior of WC coating deposited on titanium alloy by electrospark deposition. *Solid State Phenomena*. 2007. Vol. 127. P. 325–330.
- Johnson R.N., Sheldon G.L. Advances in the electrospark deposition coating process. J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. Vol. 4. No. 6. P. 2740–2746.
- 3. *Li C., Chen D., Chen W., Wang L., Luo D.* Corrosion behavior of TiZrNiCuBe metallic glass coatings synthesized

by electrospark deposition. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 84. P. 96–102.

- Kumar S., Singh R., Singh T.P., Sethi B.L. Surface modification by electrical discharge machining: A review. J. Mater. Process. Technol. 2009. Vol. 209. P. 3675–3687.
- Tang J. Mechanical and tribological properties of the TiC—TiB<sub>2</sub> composite coating deposited on 40Cr-steel by electrospark deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 365. P. 202—208.
- Chen Z., Zhou Y. Surface modification of resistance welding electrode by electro-spark deposited composite coatings. Pt. I. Coating characterization. Surf. Coat. Technol. 2006. Vol. 201. P. 1503–1510.
- Radek N., Bartkowiak K. Laser treatment of electro-spark coatings deposited in the carbon steel substrate with using nanostructured WC-Cu electrodes. *Phys. Procedia*. 2012. Vol. 39. P. 295–301.
- Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И., Бакал С.З. Некоторые особенности процесса электроискрового легирования металлических поверхностей в вакууме. Электрон. обраб. материалов. 1969. No. 4. С. 27—30. Lazarenko B.R., Lazarenko N.I., Bakal S.Z. Some features of the process of electrospark alloying of metal surfaces in vacuum. Elektronnaya obrabotka materialov. 1969. No. 4. P. 27—30 (In Russ.).
- Kornienko L.P., Chernova G.P., Mihailov V.V., Gitlevich A.E. Use of the electrospark alloying method to increase the corrosion resistance of a titanium surface. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011. Vol. 47. P. 9–17.
- Mikhailov V.V., Gitlevich A.E., Verkhoturov A.D., Mikhailov V.V., Gitlevich A.E., Verkhoturov A.D., Mikhailyuk A.I., Belyakov A.V., Konevtsov L.A. Electrospark alloying of titanium and its alloys: The physical, technological, and practical aspects. Pt. I. The peculiarities of the mass transfer and the structural and phase transformations in the surface layers and their wear and heat resistance. Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2013. Vol. 49. P. 373–395.
- Witke T., Schuelke T., Schultrich B., Siemroth P., Vetter J. Comparison of filtered high-current pulsed arc deposition (φ-HCA) with conventional vacuum arc methods. Surf. Coat. Technol. 2000. Vol. 126. P. 81–88.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A., Novikov A.V., Shtansky D.V. Ti—Cr—B—N coatings prepared by pulsed cathodic-arc evaporation of ceramic TiCrB target produced by SHS. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2013. Vol. 49. P. 677–681.
- Urquia E.E.R., Wolke J.G.C., Riet J., Kotnur G.V., Janssen G.C.A.M., Jansen J.A., Beucken J.J.P. Residual stress evaluation within hydroxyapatite coatings of different micrometer thicknesses. Surf. Coat. Technol. 2015. Vol. 266. P. 177–182.

- Roshanghias A., Khatibi G., Pelzer R., Steinbrenner J. On the effects of thickness on adhesion of TiW diffusion barrier coatings in silicon integrated circuits. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 259. P. 386–392.
- 15. Илларионов А.Г., Попов А.А. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2014. *Illarionov A.G., Popov A.A.* Technological and operational properties of titanium alloys. Ekaterinburg: Izd-vo Ural'skogo un-ta, 2014 (In Russ.).
- Wang R., Qian Y., Liu J. Interface behavior study of WC92—Co8 coating produced by electrospark deposition. Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 240. P. 42—47.
- Wang R.J., Qian Y.Y., Liu J. Structural and interfacial analysis of WC<sub>92</sub>—Co<sub>8</sub> coating deposited on titanium alloy by electrospark deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 228. P. 405—409.
- Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I., Sanz A.Materials science and technological aspects of electrospark deposition of nanostructured WC-Co coatings onto titanium substrates.

Plasma Process and Polymers. 2007. Vol. 4. P. 293-300.

- Vreeling J.A., Ocelík V., De Hosson J.T.M. Ti-6Al-4V strengthened by laser melt injection of WCp particles. Acta Mater. 2002. Vol. 50. P. 4913-4924.
- Li L., Liu D., Chen Y., Wang C., Li F. Electron microscopy study of reaction layers between single-crystal WC particle and Ti-6Al-4V after laser melt injection. Acta Mater. 2009. Vol. 57. P. 3606-3614.
- Cassar G., Matthews A., Leyland A. Triode plasma diffusion treatment of titanium alloys. Surf. Coat. Technol. 2012. Vol. 212. P. 20-31.
- 22. Wang W., Pelenovich V.O., Yousaf M.I., Yan S., Bin H., Wang Z., Tolstogouzov A.B., Kumar P., Yang B., Fu D.J. Microstructure, mechanical and tribological properties of WC/a-C:H coatings deposited by cathodic arc ion-plating. Vacuum. 2016. Vol. 132. P. 31–39.
- Halim Kovaci, Ali Fatih Yetim, Özlem Baran, Ayhan Çelik. Tribological behavior of DLC films and duplex ceramic coatings under different sliding conditions. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 7151–7158.

#### Уважаемые коллеги!

Предлагаем вашему вниманию новую книгу

# ФТОРИДНЫЙ ПЕРЕДЕЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

Автор: Ю.М. Королев М.: Изд-во «Спутник +», 2018. – 152 с. ISBN 978-5-9973-4806-9



В книге описана принципиально новая технология производства беспористых полуфабрикатов и готовых изделий из вольфрама нелимитированных размеров, что расширяет ассортимент и повышает качество выпускаемой продукции. Фторидный передел в технологии вольфрама базируется на получении гексафторида вольфрама и его газофазном восстановлении водородом при полном кругообороте фторсодержащих компонентов и водорода, что обеспечивает экологическую чистоту производства, а также отсутствие расходуемых реагентов и складируемых отходов. Приведены методики оптимизации процессов и аппаратурно-технологические решения для производства крупногабаритных заготовок для последующей деформации, а также разнообразных изделий из плотного вольфрама, которые затруднительно или невозможно получить традиционными методами. Предлагаемая технология позволяет значительно снизить себестоимость выпускаемой продукции. Приведены физико-механические свойства получаемого вольфрама.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занятых в области разработки, производства и применения изделий из вольфрама, а также для преподавателей, аспирантов и студентов металлургических и металловедческих специальностей. УДК 621.762 DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-104-109

# Твердосплавный режущий инструмент с покрытием из нитрида кремния

## © 2018 г. В.С. Панов

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 29.05.18 г., доработана 09.06.18 г., подписана в печать 13.06.18 г.

Приведена технология получения износостойкого покрытия из нитрида кремния на твердосплавном режущем инструменте. Рассмотрены факторы, влияющие на структуру и толщину покрытия. Дан обзор отечественных и зарубежных работ по свойствам и областям применения твердых сплавов в качестве режущего, бурового, штампового инструментов, износостойких материалов, для бесстружковой обработки материалов, древесины, пластмасс. Отмечено, что одним из основных путей совершенствования режущего инструмента является использование многогранных неперетачиваемых пластин с износостойким покрытием. Обоснована причина выбора нитрида кремния в качестве материала покрытия для твердосплавного инструмента. Представлены данные по методам нанесения покрытия из нитрида кремния, исследованию структуры и свойств режущего инструмента. Лабораторные и заводские испытания режущего инструмента с покрытием из нитрида кремния показали целесообразность применения последнего для повышения стойкости и срока службы режущих пластин.

Ключевые слова: структура, покрытия, газовая фаза, свойства, резец, стойкость, испытания.

Панов В.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: zeinalova@rambler.ru.

**Для цитирования:** Панов В.С. Твердосплавный режущий инструмент с покрытием из нитрида кремния. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 4. C. 104–109. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-104-109.

#### Panov V.S.

#### Cemented carbide cutting tools coated with silicon nitride

The paper describes the technology of producing a wear resistant silicon nitride coating on cemented carbide cutting tools and factors affecting its structure and thickness. A review of domestic and foreign authors' works is given on the properties and applications of cemented carbides in cutting, drilling, die stamping tools, wear resistant materials, for chipless processing of wood, plastics. It is noted that one of the promising ways of cutting tool development is using indexable throwaway inserts (ITI) with wear resistant coatings. The choice of silicon nitride as a material for cemented carbide tool coating is justified. The data on silicon nitride deposition methods, investigation of cutting tool structures and properties are provided. Laboratory and factory tests of  $Si_3N_4$ -coated cemented carbide tools demonstrated coating applicability in improving the wear resistance and lifetime of cutting inserts.

Keywords: structure, coatings, gas phase, properties, cutting tool, wear resistance, tests.

**Panov V.S.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of powder metallurgy and functional coatings, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: zeinalova@rambler.ru.

**Citation:** Panov V.S. Cemented carbide cutting tools coated with silicon nitride. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts.* pokrytiya. 2018. No. 4. P. 104–109 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-104-109.

# Введение

Тугоплавкие соединения, структуру, свойства и технологию которых исследовал Г.В. Самсонов [1—4], являются основой спеченных твердых сплавов.

Твердые сплавы в современной технике имеют большое значение, так как применяются в качестве износостойких материалов режущего, бурового и штампового инструментов [5—18]. В настоящее время, по данным [16], во всем мире производится порядка 50—60 тыс. т твердых сплавов, которые используются в следующих отраслях, %: металлообработка — 22, обработка дерева и пластмасс — 20, износостойкие детали — 17, горнодобывающая промышленность — 26, бесстружковая обработка — 9. Анализ отечественной и зарубежной литературы [19—37], посвященной твердым сплавам, позволяет сделать вывод об интенсивном развитии работ, направленных на повышение их свойств.

Один из основных путей дальнейшего развития и совершенствования твердосплавного режущего инструмента связан с использованием многогранных неперетачиваемых пластин (МНП) с износостойкими покрытиями. Эффективность применения МНП во многом определяется материалом покрытия [38—49]. Единые требования к свойствам материалов покрытий окончательно еще не разработаны, что обусловлено неполным знанием механизмов износа и процессов, происходящих при резании.

Основное требование к материалу покрытия высокая износостойкость, но это понятие определяется многими показателями: рабочая температура, коэффициент трения при резании, твердость, взаимодействие с кислородом и обрабатываемым материалом, сцепление с основой. Ни один из большого количества применяемых сейчас материалов не удовлетворяет полностью требованиям, предъявляемым к материалу покрытия. Поэтому работы в данном направлении продолжаются.

В настоящей работе в качестве покрытия был выбран нитрид кремния ( $Si_3N_4$ ), который по основным свойствам отвечает материалу покрытия. Это высокотемпературный материал, обладающий комплексом ценных химических, физических и механических свойств [4, 39], обусловливающих целесообразность его использования в качестве износостойкого покрытия.

Целью работы являлось совершенствование технологии нанесения покрытий из нитрида кремния, исследование его структуры и свойства.

# Методика проведения экспериментов и исследований

Настоящая работа является продолжением исследований, приведенных в [39]. В качестве исходных материалов использовали сплавы МС 321 и МС 146 производства «МКТС-САНДВИГ» (г. Москва). Для нанесения выбран нитрид кремния, который в какой-то мере по химическим, физическим и механическим свойствам отвечает износостойкому материалу. Покрытие  $Si_3N_4$  получали газофазным осаждением [6, 50] по реакции аммонолиза тетрахлорида кремния на твердосплавные резцы. На процесс осаждения влияют такие факторы, как температура, продолжительность осаждения, скорость потока реагентов и соотношение между ними. Скорость осаждения и толщину покрытия оценивали по изменению массы образца в единицу времени на единицу площади поверхности резца. Оптимальным оказался следующий режим: температура  $800 \pm 20$  °C, соотношение Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : NH<sub>3</sub> = 8 : 1, разрежение в реакционной камере (0,1÷4,0)± ±0,06 кПа, толщина покрытия 5—8 мкм. Дифрактограммы покрытий были получены с использованием Cu $K_{\alpha}$ -излучения на установке ДРОН-3 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург), их расшифровка проводилась по стандартной методике.

# Результаты и их обсуждение

Для определения структуры и состава покрытия был проведен рентгеноструктурный анализ. Дифрактограммы, полученные как непосредственно с образцов, так и с отделенных от основы покрытий, не имели рефлексов  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (см. рисунок). Это указывает на то, что осажденное покрытие является либо аморфным, либо очень мелкозернистым.

С помощью дифференциального термического анализа установлено, что при нагревании материала покрытия до t = 1350 °С он не подвергается каким-либо изменениям. Полученные данные свидетельствуют о том, что при исследуемых условиях нанесения нитрид кремния осаждается на твердосплавные резцы, вероятно, в аморфном состоянии. Основным фактором, приводящим к осаждению аморфного покрытия, является сравнительно низкая температура подложки, что обеспечивает условия, при которых скорость кристаллизации ниже, чем скорость осаждения нитрида кремния.



Инфракрасные спектры

I – покрытие, полученное при t = 800 °C

<sup>2 –</sup> кристаллический Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [51]

Что касается механизма зародышеобразования, то в данном случае можно предположить следующее. При нагреве SiCl<sub>4</sub> с NH<sub>3</sub> образуются промежуточные соединения типа SiNH<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Si(NH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> и другие полимерные молекулы с большой массой [51]. Из них последовательно удаляются группы HC1, а состав комплексов приближается к Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Последняя стадия реакции образования нитрида кремния происходит вблизи поверхности подложки как наиболее горячей зоны, где создается наибольшее пересыщение газовой фазы; в этой зоне формируются зародыши, которые адсорбируются поверхностью подложки.

Для оценки режущих свойств были взяты многогранные неперетачиваемые пластины 4 видов: без покрытия; с покрытием  $Si_3N_4$ ; с покрытием  $Si_3N_4$  + TiC; с покрытием TiC (для сравнения).

Для оценки действия отдельных механизмов износа при резании и влияния на его интенсивность нанесенного на поверхность резца покрытия нитрида кремния проводили эксперименты, в которых имитировались процессы, приводящие к износу режущей кромки резца. При резании температура достигает более 1000 °С, за счет чего имеет место активное взаимодействие твердого сплава с окружающей атмосферой, что приводит к образованию оксидной пленки. Эффективную защиту от окислительного износа может обеспечить покрытие с высокой стойкостью к окислению. Наибольшую стойкость к окислению показали

Таблица	1.	Коэф	)(	фициент	трения	по	стали
---------	----	------	----	---------	--------	----	-------

Материал резца	Коэффициент трения
Твердый сплав	1,55
Твердый сплав с ТіС	1,32
Твердый сплав с Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,96

пластины, покрытые нитридом кремния с подслоем карбида титана толщиной 2—3 мкм. В экспериментах по изучению диффузии между твердосплавными пластинами и чугуном были получены концентрационные кривые распределения W, Co, Fe, C. Покрытие нитрида кремния толщиной 8— 10 мкм полностью предотвращает взаимную диффузию между твердым сплавом и чугуном.

Возникновению метастабильной аморфной структуры при конденсации нитрида кремния способствует сильная ковалентная связь Si—N в молекуле Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Она обеспечивает энергетический минимум потенциала взаимодействия, в основном присоединением ближайших соседей. Аморфизации может также благоприятствовать наличие примесных атомов, осложняющих возможность перестройки структуры в кристаллическую.

Адгезионное взаимодействие со сталью, проявляющееся в явлении схватывания инструмента и обрабатываемого материала, оценивали по интенсивности взаимодействия, которую можно охарактеризовать величиной коэффициента трения, возникающего между инструментом и обрабатываемой деталью [52]. Результаты измерений приведены в табл.1.

Исследования прочности сцепления покрытия с основой проводили с помощью микроанализатора «Сотеса» (Франция) по концентрационным кривым распределения элементов [37]. Результаты позволили сделать вывод, что между покрытием из нитрида кремния и основой имеет место чисто адгезионное взаимодействие. Его прочность, определенная по методу скользящего индентора, оказалась зависимой от толщины покрытия. Максимальная сила адгезии составляла 0,41 Н (42 г) при толщине покрытия 6—8 мкм.

Для оценки режущих свойств МНП были осу-

_	-	~ .				•	
10				<u> </u>	<u>, ,,,,,,,,,,,,,</u>	~	 
		-	 	CHERTER CONTRACT	- M-2 MINI-IN-I		
		<u> </u>					
•••	<b>0.</b>	_	 	 			 

Материал МНП	Обрабатываемый материал	Износ, мм	Стойкость, мин	Коэффициент стойкости
MC-321		0,8	11,4	1,0
$MC-321 + Si_3N_4$	Чугун	0,8	35,8	3,1
$MC-321 + TiC + Si_3N_4$	СЧ 28-48	0,8	60,0	5,1
MC-321 + TiC		0,8	21,0	1,9
MC-146		0,8	18,0	1,0
$MC-146 + Si_3N_4$	Стот 50	0,8	53,3	2,8
$MC-146 + TiC + Si_3N_4$	CTAJIE 30	0,8	99,6	5,0
MC-146 + TiC		0,8	37,5	1,9

Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия • 4 • 2018

№ опыта	Стойкость, мин	Средний износ, мм	Коэффициент стойкости	Режим резания				
		Покрытие Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>						
1	50,1	0,85	1,68					
2	53,8	0,73	1,72					
3	53,0	0,80	1,70	Cycopoorr 85 x / y gy				
4	54,0	0,69	1,72					
5	57,0	0,67	1,89	Подача — 0,5 00/мин				
		Без покрытия		Плубина — 5,0 мм				
1	30,0	0,90	1,0					
2	31,8	1,60	1,0					
3	30,5	1,35	1,0					
Примечани	Примечание. Обрабатываемый материал – серый чугун СЧ-32-52 (230–250 HV).							

	Таблица 3. <b>Рез</b>	ильтаты заводских испыта	ний МНП из	сплава МС-321
--	-----------------------	--------------------------	------------	---------------

Таблица 4. Режущие свойства МНП из сплава МС-321

N⁰	Покрытие	Стойкость, мин	Износ, мм	Коэффициент стойкости	Режим резания			
1	Без покрытия	7,6	0,81	1,0				
2	TiC	19,5	0,50	2,6	Скорость — 150 м/мин			
3	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	29	0,55	3,75	Подача — 0,2 об/мин			
4	$Si_3N_4 + TiC$	30	0,53	3,85	1луоина — 1,0 мм			
1	Без покрытия	6,0	0,5	1,0	Скорость – 200 м/мин			
2	$Si_3N_4$	14,5	0,5	2,1	Подача — 0,2 об/мин			
3	TiC	13,0	0,5	2,0	Глубина — 2,0 мм			
Прим	Примечание. Обрабатываемый материал – серый чугун СЧ-32-52.							

ществлены испытания в соответствии с методикой, изложенной в ОСТ-48-99-76 [33]. Толщина подслоя из ТіС составляла 3—4 мкм. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

По договоренности с инструментальными предприятиями Подмосковья и ВНИИТС (г. Москва) были проведены испытания режущих свойств МНП с покрытиями, результаты которых приведены в табл. 3, 4.

# Заключение

Проведенные исследования показали, что покрытия из нитрида кремния на твердом сплаве являются аморфными. Структурное состояние покрытия зависит от режимов осаждения. Результаты испытаний режущих свойств резцов с покрытиями свидетельствуют о возможности их использования при обработке резанием различных деталей из серого чугуна и сталей.

# Литература/References

- Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. М.: Металлургия, 1973. Samsonov G.V., Epik A.P. Refractory coating. Moscow: Metallurgiya, 1973 (In Russ.).
- Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. Samsonov G.V., Vinitskii I.M. Refractory compounds. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
- Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наук. думка, 1978. Samsonov G.V., Kulik O.P., Polishchuk V.S. Nitrides production and analysis methods. Kiev: Nauk. dumka, 1978 (In Russ.).
- Самсонов Г.В., Дворина П.А., Рудь Б.Н. Силициды. М.: Металлургия, 1979. Samsonov G.V., Dvorina P.A., Rud' B.N. Silicides. Moscow: Metallurgiya, 1979 (In Russ.).
- Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976.
*Tret'yakov V.I.* Basic metallurgical science and sintered cemented carbides production technology. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).

 Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.В. Технология и свойства твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2004.

*Panov V.S., Chuvilin A.M., Fal'kovskii V.V.* Technology and properties of sintered cemented carbides and its products. Moscow: MISIS, 2004 (In Russ.).

- Kolaska H.Y. The dawn of the hard metal age. Powder Metall. Int. 1992. Vol. 24. P. 311–314.
- Фальковский В.А. Теоретические основы твердых сплавов для обработки металлов: Автореф. дис. ... док. техн. наук. М.: МИСиС, 1997. Fal'kovskii V.A. Fundamentals of cemented carbides production for metal processing: Abstract of a thesis of the dissertation of Dr. Sci. (Tech.) Moscow: MISIS 1997

dissertation of Dr. Sci. (Tech.). Moscow: MISIS, 1997 (In Russ.).

- Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В. Перспективные материалы и технологии для изделий, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. М.: МИСиС, 2011. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V. Promising materials and technologies for SHS products. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
- 10. Лошак М.Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. Киев.: Наук. думка, 1984. Loshak M.G. Strength and durability of hardmetals. Kiev: Nauk. dumka, 1984 (In Russ.).
- Panov V.S. Occurrence and way of development of manufacture of domestic hard alloy products. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2018. Vol. 9. P. 693–698.
- Раковский В.С., Самсонов Г.В., Ольхов И.И. Основы производства твердых сплавов. М.: Металлургиздат, 1960. Rakovskii V.S., Samsonov G.V., Ol'khov I.I. The principles of cemented carbides production. Moscow: Metallurgizdat, 1960 (In Russ.).
- Самсонов Г.В., Витрянюк О.К. Современное состояние и перспективы развития твердых сплавов. Киев: Наук. думка, 1971.
   Катеоров С.V., Кітраричк, О.К. The modern state of art

Samsonov G.V., Vitryanyuk O.K. The modern state of art and future development of cemented carbides. Kiev: Nauk. dumka, 1971 (In Russ.).

- Панов В.С., Еремеева Ж.В., Ниткин Н.Н. Технология, свойства, области применения отечественных твердых сплавов. М.: Московский политех, 2017. Panov V.S., Eremeeva Zh.V., Nitkin N.N. Technology, properties, fields of application of domestic manufactured cemented carbides. Moscow: Moskovskii politekh, 2017 (In Russ.).
- Панов В.С. Г.А. Меерсон основоположник производства отечественных твердых сплавов и порошковой быстрорежущей стали. Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2001. No. 6. С. 40—45.

*Panov V.S.* G.A. Meerson is an establisher of the production of domestic hard alloys and powder high-speed steels. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2001. No. 6. P. 40–46 (In Russ.).

- Williams B. Powder metallurgy: A global market review. In: International powder metallurgy. 15th ed. UK: Innorar communications Ltd., 2012.
- Жидовцев Н.А., Кершенбаум В.Я., Гинзбург Э.С., Бикбулатов И.К., Бородина Е.Н. Долговечность шарошечных долот. М.: Недра, 1992. Zhidovtsev N.A., Kershenbaum V.Ya., Ginzburg E.S., Bik-

*bulatov I.K., Borodina E.N.* Drilling bit lifetime. Moscow: Nedra, 1992 (In Russ.).

18. Захаров Д.А. Совершенствование состава, структуры, технологии и применения твердых сплавов в производстве буровых долот: Авторефер. ... дис. канд. техн. наук. Самара: СамГТУ, 2014. Zakharov D.A. The modifying of composition, structure, technology and working regimes of cemented carbides

used in drilling bit production: Abstract of the dissertation of PhD. Samara: SamGTU, 2014 (In Russ.).

19. *Креймер Г.С.* Прочность твердых сплавов. М.: Металлургиздат, 1971.

*Kreimer G.S.* The strength of cemented carbides. Moscow: Metallurgizdat, 1971 (In Russ.).

- Фельковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. М.: Руда и металлы, 2005. Fel'kovskii V.A., Klyachko L.I. Cemented carbides. Moscow: Ruda i metally, 2005 (In Russ.).
- 21. Бондаренко В.П., Гнатенко И.А. Перспективы управления процессом формирования скелета в твердых сплавах WC—Со. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент: Сб. матер. 14 Междунар. конф. (г. Киев, 15—22 сент. 2011 г.). Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2011. С. 423—437. Вондагенко V.P., Gnatenko I.A. The aspects of skeleton structure formation process management in cemented carbides. In: Rock-cutting and metal-working tool: The

collection of materials of the 14 Intern. conf. (Kiev, 15– 22 Sept. 2011). Kiev: ISM n.a. V.N. Bakul, 2011. P. 423– 437 (In Russ.).

22. Бабич М.М. Неоднородность твердых сплавов по содержанию углерода и ее устранение. Киев: Наук. думка, 1975.

*Babich M.M.* Carbon concentration inhomogenuity of cemented carbides and its elimination. Kiev: Nauk. dumka, 1975 (In Russ.).

- 23. Ковальченко М.С., Самсонов Г.В. Горячее прессование. Киев: Гостехиздат, 1962. Koval'chenko M.S., Samsonov G.V. Hot pressing. Kiev: Gostekhizdat, 1962 (In Russ.).
- Кудря Н.А., Гаврилин В.М. Разработка конструкции долотовых коронок для бурения горных пород. Твердые сплавы и тугоплавкие металлы. М.: Металлургия, 1973. No. 14. C. 152—158.
   Kudrya N.A., Gavrilin V.M. Drilling bits for rock materilals construction design. In: Hard alloys and refractory metals. Moscow: Metallurgiya, 1973. No. 14. P. 152—158 (In Russ.).
- 25. Ивенсен В.А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. М.: Металлургия, 1971.

*Ivensen V.A.* Sintering shrinkage kinetics for metallic powders. Moscow: Metallurgiya, 1971 (In Russ.).

- 26. Чапорова И.Н., Чернявский К.С. Структура спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1975. *Chaporova I.N., Chernyavskii K.S.* The structure of sintered cemented carbides. Moscow: Metallurgiya, 1975 (In Russ.).
- 27. *Schwarzkopf P., Kieffer R.* Refractory hard metals. N.Y.: Mac Millan, 1953.
- 28. *Kieffer R., Benesovsky F.* Hartmetalle. Berlin: Springer-Verlag, 1965.
- Gurland J. An estimate of contact and continuite of dispersions in opaque samples. *AIME. Met. Soc. Trans.* 1966. Vol. 236 (5). P. 642–646.
- Dawihl W.A. Microstructure evolution the cemented carbides WC—Co: Handbook of hard metals. London: H.M. Stationary Office, 1955.
- Suzuki H., Hayashi K. The beta-free lasser near the surface of vacuum — sintered tungsten carbide-beta-Co alloys containing nitrogen. *Planseeber. Pulvermet.* 1966. Bd. 14. No. 2. S. 96–109.
- Amman E., Hennuber M. Cemented carbide body used preferably for rock drilling and mineral cutting. *Stahl and Eisen.* 1951. Bd. 71. S. 1080–1090.
- *Трент Е.М.* Экспресс-информ. ВИНИТИ. Сер. Режущие инструменты. 1971. No. 2. C. 21–28. *Trent E.M.* Express information of VINITI University. Chapt. Cutting tools. 1971. No. 2. P. 21–28 (In Russ.).
- Exner H.E., Gurland J.E. Role of the binder phase in cemented tangsten carbide-cobalt alloys. J. Mater. 1970. Vol. 5. P. 75–80.
- Grime H., Kolaska J. Heinrich weidenfeld erzanlt (in German). *Metall.* 1978. Bd. 32. S. 989–993.
- Gee M.G. Hard metals microstructural design. In: Proc. 15th Intern. pleansee seminar (Vienna, Austria, 21– 26 Sept. 2001). Vol. 4. P. 245–266.
- Froschauer L., Fulrath R.M. Direct observation of liquid-phase sintering in the system tangsten carbide-cobalt. Report No. LBL-3189. 1974.
- 38. Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Разработка твердых износостойких покрытий в системах Ti—Si—N, Ti—B—N, Cr—B—N, Ti—Cr—B—N: Автореф. ... дис. канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2004. Kiryukhantsev-Korneev F.V. The designing of hard, wear resistant coatings in Ti—Si—N, Ti—B—N, Cr—B—N, Ti—Cr—B—N systems: Abstract of the dissertation of
- PhD. Moscow: MISIS, 2004 (In Russ.).
  39. Панов В.С., Шуменко В.Н. Покрытие из нитрида кремния на твердосплавный режущий инструмент. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2012. No. 2. C. 67—70.

*Panov V.S., Shumenko V.N.* Silicon nitride coating for cemented carbide tools. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2012. No. 2. P. 67–70 (In Russ.).

40. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А., Штанский Д.В.

Наноструктурные покрытия Ti-Cr-B-N для твердосплавного режущего инструмента. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2010. No. 2. C. 39–46.

*Kiryukhantsev-Korneev F.V., Levashov E.A., Shtanskii D.V.* Nanostructured Ti—Cr—B—N coatings for cemented carbide cutting tool. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2010. No. 2. P. 39—46 (In Russ.).

- Konyashin I., Anikeev A., Senchihin V. Development, production and application of novel grades of coated hardmetals in Russia. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1996. Vol. 14. P. 41–48.
- 42. Konyashin I. PVD/CVD Technology for coating cemented carbides. Surf. Coat. Technol. 1995. Vol. 71. P. 277–283.
- 43. *Konyashin I.* Thin  $\text{TiC}_x$  films chemically vapor deposited onto cemented carbides from the 278TiCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> mixture. *Thin Solid Films.* 1996. Vol. 278. P. 37-44.
- Konyashin I. PVD/CVD Technology for coating cemented carbides. Surf. Coat. Technol. 1996. Vol. 53. P. 259–265.
- Lessiak M., Haubner R. Diamond coatings on hardmetal substrates with CVD coatings as intermediate layers. Surf. Coat. Technol. 2013. Vol. 230. P. 119–123.
- Guseva M., Babaev V., Khvostov V. High quality diamond films on WC-Co surfaces. *Diamond Relat. Mater.* 1997. Vol. 6. P. 89–94.
- Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Rogachev A.S. SHS of TiC— TiNi composites: Effect of Initial temperature and nanosized refractory additives. *Int. J. SHS.* 2012. Vol. 21. P. 202–211.
- Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Kudryashov A.E., Zamulaeva E.I., Novikov A.V., Potanin A.Yu. Composite SHS materials based on titanium carbide and nikelide doped with a refractory component. Russ. J. Non-Ferr. Met. 2014. Vol. 55. P. 83–91.
- 49. Loginov P., Mishnaevsky L., Levashov E.A., Petrzhik M. Diamond and cBN hybrid and nanomodified cutting tools with enhanced performances — development, testing and modeling. *Mater. Design.* 2015. Vol. 88. P. 310–318.
- Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. М.: МИСиС, 2001. Т. 1. Libenson G.A., Lopatin V.Yu., Komarnitskii G.V. Powder metallurgy processes. Moscow: MISIS, 2001. Vol. 1 (In Russ.).
- 51. Шустер Л.Ш. Исследование износа режущего инструмента и формирование поверхности в связи с адгезионным взаимодействием: Автореф. ... дис. канд. техн. наук. Куйбышев: Политехн. ин-т, 1975. Shuster L.Sh. Cutting tool wear study and formation of surfaces due to adhesive interaction: Abstract of the dissertation of PhD. Kuibyshev: Politekhnicheskii institut, 1975 (In Russ.).
- Frunk R., Schachner H., Triquet C., M. Kornmann, Lux B. Coating of cemented carbide cutting tools with alumina by chemical vapour deposition. J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123. P. 285–289.

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2018

## My Guide Professor G.V. Samsonov: Memoir

### G.S. Upadhyaya

Consultant, formerly Professor of Indian Institute of Technology, Kanpur

Plot 37, Lane 17, Ravindrapuri Colony, Varanasi 221005, India

E-mail: gsu@iitk.ac.in

It was September, 1966, when I was informed by the Ministry of Education, Government of India, that I have been selected under Indo-USSR Exchange Program for higher studies and research in USSR. I was in darkness as to where I shall be placed after reaching Moscow. After arriving at Moscow in October 1966 and staying for two days, I was told to proceed to Kiev, the capital of Ukraine, to join Kiev Polytechnic Institute (now National Technical University of Ukraine). I had no knowledge of Russian language and the Secretary of the Dean of Foreign Students of the Institute welcomed me at the Railway Station. It is accidental that while employed at the University of Roorkee, India on its Metallurgical Engineering Faculty, I used to receive the information about the English translated Russian scientific books published by Plenum Press, New York. There I first noticed the name of Professor G.V. Samsonov and his vast literature on refractory compounds. I was struck and correctly thought that he is an eminent Soviet materials scientist. My enquiry with the Dean Office confirmed that he is part-time associated with the Department «Powder Metallurgy and Rare Metals» as its Head. My request to meet Professor Samsonov was readily accepted by the Institute and an appointment was fixed. Few days back in the Institute book shop, I noticed in the paperback Proceedings of the Faculty of Mechanical Technology, a paper by Professor Samsonov on refractory carbides. I could understand the gist from the English abstract of the paper. I bought the book and showed the article to Professor Samsonov suggesting that my research interest lies on similar type of material. Professor Samsonov accepted me in his department and next day sent a bunch of papers on refractory carbides in English and Russian for my study. After three months of rigorous training in Russian language, I had to deliver a seminar about my research carried out at the University of Birmingham on early transition metal hydrides. In Kiev I selected to research on the properties of Nb-Ti, Nb-Zr alloy mono-carbides in their homogeneity range. Samsonov was a hard task master and inculcated the habit of deep thinking on the results of the investigations. From the properties, he was not limited to only one property,

but a series of properties: mechanical, electrical, magnetic, and thermal etc. He was strong proponent that the core of all properties are the same the electronic structure and bonding in the concerned material.

Samsonov encouraged his research students to write papers based on their investigations. This practice naturally helped us in polishing our research directions. In those days all research students used to submit their papers to the guide in hand written form and in return it was impressive to see the corrections/suggestions in red ink. He never reprimanded, but insisted that the mistakes done once must not be repeated. This kept all of us on our toes. Gradually the situation improved and he was satisfied by my first version of manuscript with minor corrections. His memory was sharp and he was a keen watcher.

In the Summer of 1968, I travelled to Austria to present our research paper on refractory carbides in the famous 6th International Plansee Seminar. Professor Samsonov was to receive the prestigious Plansee Plakat in the inaugural session. He could not attend the Seminar due to unavoidable circumstances and on his behalf the award was received by Dr. Ribalchenko of Baikov Institute of Metals, USSR Academy of Sciences, Moscow. The citation was read by Professor H.H. Hausner of USA. I defended my Ph.D. thesis in June, 1969. It was nice to hear the praise from my supervisor Professor Samsonov in public. The external examiner was Dr. K.I. Portnoi of Institute of Civil Aviation Materials, Moscow, who along with Samsonov had published a book entitled «Alloys based on refractory compounds» (Publisher: Oborongiz, Moscow, 1961). The Internal Examiner was Dr. G.N. Makarenko of IPMS, Kiev.

Soon after my getting the Ph.D. degree, Professor Samsonov proposed me to write a book on Materials Science of Refractory Carbides. I promptly accepted it with a condition that he has to be a co-author, which he accepted gladly. Later, he suggested to include Dr. V.S. Neshpor (Saint-Petersbug State Institute of Technology), his past student at Kiev, as an additional co-author. I accepted his suggestion. It was the Summer of 1968, when Professor Samsonov invited me to visit his

Dacha at Irpen, a suburb of Kiev in the country side. After the lunch, he gave me a bundle of reprints on refractory carbides, which he had in his personal library. I was aware of some of those, particularly the English ones. My job was relatively easier as I had done extensive literature survey for my thesis. I whole time devoted myself in book writing and the first typed version was submitted to him after few months just before my departure from Kiev to India in December 1969, where I had to join the University of Roorkee as an Associate Professor. Dr. Shluko of KPI was a good facilitator in getting my hand written manuscript typed in the Institute. From my working place in India, we were in constant postal communication. Ultimately, our collective effort came in form of book in Russian «Physical Materials Science of Carbides» published by «Naukova Dumka», Kiev in the year 1974. At the back of the book it was mentioned that 1250 copies were printed. Later I came to know that Professor Samsonov specially purchased few copies of the same and sent to me in India. The book had excellent reviews in the prominent scientific journals of the world. Our letters used to have scientific discussions. He regularly sent me relevant scientific books in Russian spending his own money. I later came to know that the packets were delivered to post office by his wife. It is pity Professor Samsonov died prematurely in the very next year at the age of mere fifty eight years. The whole scientific community grieved.

Samsonov did contribute a lot in strengthening the International Institute for the Science of Sintering (IISS), which had its Head Quarters at Serbian Academy of Art and Science in Belgrade. The General Secretary of the institute was Academician M.M. Ristic. Professor Dragon Uskokovic in his memoir published in the current issue has thrown sufficient light. I am proud to be the receipient of the Samsonov Prize instituted by IISS in the year 1993 for the best paper published in the Journal Science of Sintering.

I joined the famous Indian Institute of Technology as full professor in the area Powder Metallurgy in the beginning of 1976. It is pity Samsonov could not know about my new position. After his death, I attended the International Powder Metallurgy Conference organised by Professor Fedorchanko of IPMS at Kiev in the year 1977. It was the occasion I met Samsonov's wife Nadezhda Aleksandrovna at her residence to convey my personal condolences. I also paid homage to the Baikove Cemeteray, Kiev where he was buried. This was my last visit to Kiev.

The Institute of Materials Science Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine at Kiev did organise International Conferences in memory of Professor Samsonov, primarily being in the years 2008 and 2018. The Proceedings of the conferences speak a lot on the continuation of research, in which past colleagues and students of Professor Samsonov contributed so significantly. I am in particular proud to be the recipient of Samsonov Award instituted by the Ukrainian Materials Research Society, Kiev for the year 2013. So, I am lucky to be a part of two awards in the name of G.V. Samsonov.

In the year 2001 I retired from the services at IIT, Kanpur and got engaged as consultant. In the year 2012, I established an Endowment International Lecture Series in the area of Inorganic Materials in memory of my teacher Professor Samsonov at the Indian Institute of Technology, Kanpur. The lecture is an annual event, where eminent speakers from abroad and India participate alternately. The inaugural lecture was delivered by Profesor E.J. Mittemeijer, Former Director of Max Planck Institute for Materials Science, Stuttgart, Germany in the year 2012. Another lecture was by the good friend of Professor Samsonov, late Dr. Rostislav A. Andrievskii (2014) of Institute of Chemical Physics, Chernogolovka, Moscow.

On the Centenary of this great scientist Samsonov, we all remember him with gratitude and reverence. About his scientific contributions, I have briefly penned down separately (refer Poroshkovaya Metallurgia, 2018, No. 1/2, P. 12–16; English translation in «Powder Metallurgy and Metal Ceramics», http://link.springer.com/article/10.1007/s11106-018-9950-8).

Another account is published in the current issue in the paper authored by V.Yu. Dorofeev et al.

# My memories of Professor G.V.Samsonov

#### Erik Navara

Retired Professor of Physical Metallurgy Associated with Lulea University of Technology, Lulea, Sweden

> Na Clunku 21, CZ-586 01 Jihlava, Czech Republic E-mail: eriknavara@gmail.com

In the year 1956 I joined the recently established Laboratory of Metallurgy, at that time a small Institute of the Slovak academy of sciences, located in Kosice. The first research projects we oriented toward powder metallurgy, as that technology was already established in a Slovak plant, that time called Kovohuty Mokrad. Our team gradually made contacts with related research institutions in countries, belonging to the «socialist block», obviously our first priority was to seek a partner in the Soviet Union.

Our choice turned out to be the Institute located in Kiev, Ukraine, by name «Institute of Powder Metallurgy and Special Alloys» (1955), where research, far exceeding our capacity, was well established. In 1964 the Institute was renamed as «Institute of Materials Science Problems». After the death of its Founder Director Academician I.I. Frantsevich, his name was prefixed to the Institute. We were reading with utmost interest publications in Russian, which the Institute provided us with. It was in that connection I began to know of Professor Samsonov.

Our Director, Professor J. Kubelík, was the first to visit the Institute in Kiev and came back with much enthusiasm about the research in progress and he was very much impressed by the work of Professor Samsonov as well as by his personality. Kubelik asked Samsonov how did he manage to work so hard, as his research results and publications were awe inspiring. This is Professor Samsonov's reply: You know, my friend, I have a young wife. In the evenings I send her to bed and then I can work undisturbed. Samsonov's sense of humor was also a lovable feature of his personality.

In 1962 the Slovak Academy of Sciences arranged the First International conference on powder metallurgy. It took place in Smolenice Castle near Bratislava and there I met Professor Samsonov for the first time in person. I used this opportunity to discuss with him some problems I had encountered in my research and was overwhelmed by his detailed knowledge of all aspects of powder metallurgy and related topics.

Later I read and studied several of his publications and was looking forward to an opportunity to travel to Kiev and visit his institute. Unfortunately my wish was never fulfilled and in 1968 I left the Institute in Kosice and moved to Gothenburg, Sweden, where I became visiting scientist at the Institute of Metallic Materials of Chalmers University of Technology. I informed Professor Samsonov of my new workplace and our correspondence continued. He sent me a long letter containing his views and ideas on the electronic structure of elements, alloys and compounds, presently known as the configurational model of matter. I informed my superior, Professor Hellmut Fischmeister, of this correspondence and he immediately asked me to give a seminar talk on that topic. The seminar was attended by several scientists, including the professor of physics, and ended with a lively discussion, as the content of my talk was considered highly novel and, possibly even somewhat controversial. In 1968, there existed several theories within the frame of metal physics, and journals were full of discussions among scientists.

My last meeting with Professor Samsonov was in 1971 at Herceg Novi at one of the Round Table International Meetings on Sintering, arranged by Professor Ristic of that-time in Yugoslavia. He listened to my presentation and later we discussed my research at Chalmers, Gothenburg, which was oriented toward investigating the rate of coarsening of oxide particles (Ostwald Ripening) in steels with various alloying elements. Samsonov pointed out to me the need of applying thermodynamics, in addition to the kinetics of the process, and his advice and comments were very valuable. I was much impressed by his capability to understand problems right on the spot, as well as to suggest ways how to solve them.

In the year 1970, I met his former Indian Ph.D. scholar Dr. Gopal Sh. Upadhyaya at the International Powder Metallurgy Conference organized by American Powder Metallurgy Institute in New York at Waldorf Astoria Hotel. Unfortunately Samsonov could not make up to join the conference. Soon after the scientific presentation by Upadhyaya, I remembered to send to Samsonov a beautiful picture post card by air mail with our joint signatures. It is gratifying to see Gopal as the joint editor of this Special Memorial issue in honour of Samsonov.

Years later I learnt that Samsonov's theory was published as a book (in Russian) with title: «Configurational Model of Matter» with coauthors of his two former students I.F. Pryadko and L.F. Pryadko. This was published by «Naukova Dumka», Kiev in 1971. The book later got translated into English and published by Consultants Bureau, New York, 1973. It was fortunate that Samsonov saw the good reviews of the book before his untimely death in December, 1975. The book then became an internationally recognized achievement in physics of solids.

I will always remember Professor Samsonov as a great scientist and a very likeable person.

## **Scientist of the World**

**Dragan Uskokovic** 

International Institute for Science of Sintering, Belgrade Formerly Director, Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade, Serbia

E-mail: uskok@itn.sanu.ac.rs

I met Grigorii Valentinovich when, full of enthusiasm but almost without any experience, I started going along the path of science. For me, up to then, he had been only a name on the covers of the books I studied from, a scientist of world reputation who had often heard of. He seemed to me as a legend. I imagined him to be an aloof and whimsical scientist who spent his time alone or with a narrow circle of his closest collaborators. He proved to be very down-to-earth with a great appreciation for humanity. I was astonished with the way he received me for the first time in Kiev – simply as a colleague equal to himself. We chatted as friends as he gave me ideas of what may interest me and direction on how to proceed further. As known, only great men can be unobtrusive with their knowledge.

He was a person who seemed to accept no barriers, no matter the challenge. He worked long and hard, somehow defying Nature itself.

I recall how vividly he discussed the chance existence of life on Earth during his last stay in Herceg-Novi in 1975. The causes of the battle between progress and entropy, inevitably extending in the world and encircling us directly, and on the life defying the flow of ever increasing entropy. It seems to me now he fully understood that only a man aware of the coming end of his physical existence can comprehend the evidence of life. However, a volcano of optimism went boiling in him. Intellectual pessimism, so characteristic for us, Slavs, was alien to him. His love for science was passionate. He believed that science should not be a kind of property of narrow circle of people anxious to fulfil their wishes for personal intellectual delight, self-satisfaction and ambitions, but it should be applicable to practice, serving mankind. He was the great advocate of the «technolization of science». During our discussing the last version of the monograph «Activated sintering», he said: «Well, well, everything is OK. Yet we should add a final chapter dealing with practical aspects of activated sintering in order to make everyone understand for what the monograph was written, and this should be the crown of everything».

Samsonov was an excellent lecturer. As we often met each other at scientific conferences, I can evidence how he succeeded in turning dry texts, written according to the strict criteria of science, into interesting and fruitful passages of sprinkling ideas. With his witty remarks he could freshen up tired listeners; with his deep thoughts he revealed the secrets of the most difficult problems; with his futuristic prognoses he aroused the imagination of both of those just started going along the path of science and of scientists of world reputation. President of the Serbian Academy of Science and Art Professor P. Savich said after Samsonov's lecture delivered in Belgrade in summer 1975: «I cannot say this is the best lecture I have ever heard. The best does not exist. But believe me that update I haven't heard any better and more interesting than this one». It is therefore no wonder that his reports were compared with poetry.

Sometimes it seems to me that he was closely familiar with every field of science and technology. He was always willing to go on discussing things outside the conference hall, in a garden or in a bar. He never made any difference between people of high scientific reputation or fresh researchers. To talk with the latter seemed to give him greater pleasure. He had subtle tact and was ready to listen to silly ideas of junior researchers-enthusiasts without any superior ironical smile.

In his free hours, after long tiring reports and discussions, he ceased to be a scientist and turned into a wonderful talker, a witty and, above all, interesting person ready to sing and dance. He was an excellent imitator, as he was a deeply observant man. I remember his toast to all Yugoslavian colleagues-lecturers at the summer school «Materials in Electronics» (1975) accompanied with imitating the characteristic movements and traits of each of them. There was lot of «teasing» in that, but nothing malicious.

Samsonov was an enthusiast for science, which he appreciated as much as life itself. He loved his Motherland deeply and truly, and part of his love was given to Yugoslavia. He loved honest, intelligent and diligent people, no matter what part of the globe they belonged to. He was a citizen of the world. And as such, he will remain in my memory.

## Message from Professor R. Watanabe

### **Ryuzo Watanabe**

Professor Emeritus, Tohoku University Japan Aerospace Technology Foundation (JAST)

> Sendai 981-3209 Japan E-mail: watanabe46827@kme.biglobe.ne.jp

Congratulation on the publication of the special issue of the journal «Powder Metallurgy and Functional Coatings» commemorating the 100<sup>th</sup> Birth Anniversary of Professor G.V. Samsonov. When I started my career in powder metallurgy in 1966 after graduation from metallurgical department of Tohoku University, the name of «Samsonov» had been well known by the powder metallurgists and ceramists in Japan because of his many papers published in the Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics (English-translation of Poroshkovaya Metallurgia). At that time, the Japanese metallurgical community was moving from German-style approach based on the phase reactions and phase equilibria towards the research style of England and USA which is based on a more atomistic view point. Researches in sintering metal powders rely on the mass transport theory based on the atom diffusion which was proposed and led by G.C. Kuczynski. The sintering of metal powders was my first research topic and naturally I followed the trends. But at the same time in reading the papers of Prof. Samsonov and his school I felt, though vaguely, that his approach is something important for the true solution of the metallurgical problems. In 1987 I proposed, with Dr. Masayuki Niino of National Aeronautical Laboratory (Now JAXA, Japan) and Professor Toshio Hirai of IMR, Tohoku University, the concept of Functionally Graded Materials (FGMs), which was intended to add the stress-relief function to the super-heat resistant materials for the nose cone and the air intake of the space plane which are subjected to the aerodynamic heating during re-entry into the atmosphere. A graded layer between heat-resistant ceramic and metal support is proved to be effective to alleviate the thermal stresses generated during cooling and will give integrity in the material as a whole. Many papers have been published on FGMs and the application field is enlarging, however, their scientific and technical base is still remaining in the rule of composites, and their crystal chemistry and electronic structure are remained unsolved. Including graded thermoelectric and piezoelectric materials, the gradient functions should be reconsidered by Samsonov approach. I, myself, have had no opportunity to meet Prof. Samsonov, but when I was nominated as a full membership of the IISS in 1981, awarded the Kuczynski diploma, and attended the Herzeg-Novi meeting, I could get in contact with people of Samsonov school with empathy. I have known only recently that Prof. G.S. Upadhyaya was a student of Prof. Samsonov, though we meet often at international conferences of powder metallurgy. His son, Dr. Anish Upadhyaya is also known in Japan as an active young powder metallurgist. I enjoy desk work after retirement from Tohoku University in 2004, in reading papers and writing articles on powder metallurgy.



Основан в 1958 г.

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение

В журнале мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса. По вопросам размещения рекламы обращаться в редакцию

High Stational (street,

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

BETHAN

ETG/TITA/TITATLE

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Distributed by

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСИС» и ООО «Калвис» В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ. Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru http://www.cvmet.misis.ru/jour

Администрация изд-ва "Калвис" Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

> Подписка: Агентство «Урал-пресс» Агентство «Роспечать» - индекс 70382 Объединенный каталог «Пресса России» - индекс 38610

МиΦП ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

> ISSN 1997-308X (Print) ISSN 2412-8767 (Online)

# Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

В журнале публикуются научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМиФП» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru http://www.powder.misis.ru/jour

Администрация изд-ва "Калвис" Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru Научно-технический журнал

Personal St. Names

Порошковая

таллургия

Порошковая иеталлургия

Журнал выходит 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

> Подписка: Агентство «Урал-пресс» Агентство «Роспечать» – индекс 80752 Объединенный каталог «Пресса России» – индекс 44337